



TITLE:

粉体プロセスにおける微粒子の性
状変化に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

福井, 国博

CITATION:

福井, 国博. 粉体プロセスにおける微粒子の性状変化に関する研究. 京都大学, 1998, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135486>

RIGHT:

(2)

粉体プロセスにおける微粒子の 性状変化に関する研究

1997

福井 国博

目 次

第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 既往の研究	4
1.3 本論文の目的と構成	7
引用文献	9

第2章 壁面衝突による粒子の性状変化に対する壁物性の影響

緒論	15
2.1 実験方法	
2.1.1 試料粉体	15
2.1.2 実験装置及び方法	17
2.2 実験結果及び考察	20
2.3 結言	37
使用記号	38
引用文献	39

第3章 壁面衝突による粒子性状変化の基本的メカニズム

緒論	40
3.1 実験方法	
3.1.1 試料粉体	40
3.1.2 実験装置及び方法	40
3.2 実験結果及び考察	43
3.3 結言	56
使用記号	57
引用文献	58

第4章 壁面衝突による粒子性状変化の定量的評価

緒論	59
----	----

第1章 序 論

1.1 はじめに

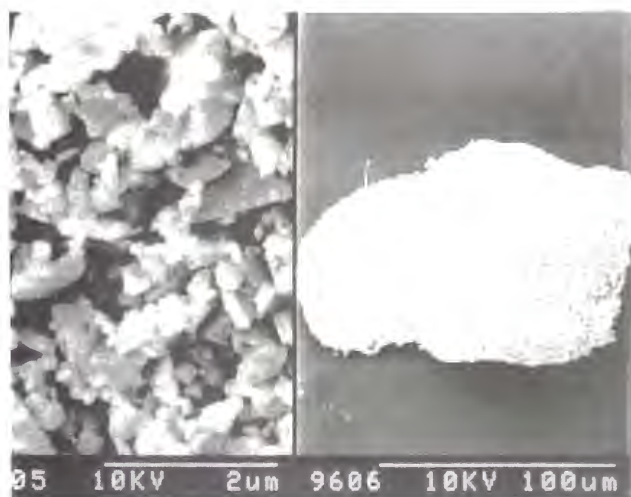
各種工業において、原料、中間製品あるいは最終製品のいずれかが粉体である場合が極めて多くなってきており、セメント、鋳業などの従来の諸工業に加え、医薬、電子材料、新素材といったハイテク関連産業にまで、その範囲は広がっている。特に、近年、新素材や新しい複合材料への要求が高まるにつれて、粉体の高機能化・多機能化が求められており¹⁾、粉体の粒度を細かくすることを始め、粒子形状や粒度分布の制御、粒子の表面改質、粒子複合化等、多岐にわたる粉体のファイン化が試みられている。このような粉体のファイン化を実現するために、粉体プロセスにおける微粒子操作に対する要求は益々高度になっている。

しかし、粉体プロセスにおける微粒子操作は、粒子-粒子間あるいは粒子と装置壁面との相互作用に加え、温湿度等の環境条件が複雑に絡み合う複合現象を取り扱う操作であるために、現象を支配する因子を確実に把握することは困難である。この結果、依然として粉体がプロセスプラントにおけるトラブルの原因となる場合が多い。発生するトラブルの内容としては、粉体の付着、閉塞に関するものが最も多く、ついで、固着、磨耗、飛散、凝集の順に多くなっている²⁾。

このようなトラブルの一例が、三酸化二アンチモン (Sb_2O_3) 粉体を分級する際にも見られる。三酸化二アンチモンは難燃助剤や電子材料の封止剤に幅広く用いられている物質であり、これを乾式遠心分級機で分級すると、分級機壁に固着層が厚く形成される。さらに、Fig.1.1に示すような巨大で強固な固着凝集粒子が微粒子側捕集部で捕集された粉体に混入しているといった現象が見られる。この現象は、分級機内における粒子同士あ



(a) Fed powder



(b) Caked particle

Fig.1.1 Caked particle formed in classification system

るいは粒子-壁面の衝突によって粒子に機械的なエネルギーが加えられ、粒子の性状が変化したために生じたと考えられている。したがって、前述の付着、閉塞、固着といったトラブルは、粉体プロセス内での粒子の衝突による性状変化に起因するトラブルであると言える。

一方、衝突による粒子性状変化は、粒子複合法³⁾の一つである機械化学的粒子複合法⁴⁾にも応用されている。この方法は、様々なメカニズムによって衝撃や圧縮あるいは剪断や摩擦といった形態で機械的エネルギーを粉体に直接投与し、複数種類の材料同士を粒子レベルで混合、付着、融合させて、新しい複合粒子を作製するものであり、生産コストが低く、比較的大量の粉体を処理できるという長所を有している。このため、本法に関する研究報告^{5, 6)}は数多く、また、数種類の装置⁴⁾が市販されている。しかし、最適な装置形状や複合化条件は試行錯誤によって決定されているのが現状であり、原料の粒径や物性からこれらを直接理論的に決定するまでには至っていない。

このように衝突による粒子の性状変化は、様々なトラブルの原因となり、また、粒子複合化にも応用されているにもかかわらず、これを定量的に評価し、粒子物性との関連に言及した報告はほとんど見られない。そこで、衝突による粒子性状変化を定量的に評価する手法を確立し、粒子物性が粒子性状変化に与える影響を明らかにする必要があると考える。すなわち、衝突による粒子性状変化の定量的評価法及び性状変化と粒子物性の関係が明確になれば、付着、閉塞、固着といったトラブルを防止するための指標や機械化学法による粒子複合化条件を決定する指針を得ることが可能となると考える。

以上の観点から、本研究では壁面衝突による微粒子の性状変化を実験的に検討し、粒子-粒子間あるいは粒子-壁面間に働く相互作用を定量的に評価し、この評価値と粒子性状変化の関係について検討する。さらに、粒子及び壁面の物性と粒子性状変化の相関について検討することにより、粒子の変形・破壊・溶融といった素過程のうち、どのような素過程が支配因子となって

粒子の性状変化を生じているのかについても言及する。また、圧密における粒子性状変化と衝突による粒子性状変化との比較検討も行う。

1.2 既往の研究

粒子-粒子間、粒子-壁面間の衝突は、粉碎、分級、空気輸送など種々の粉体操作中で頻繁に生じる現象であり、粉体プロセスの精度を左右する重要な因子の一つになっている。したがって、衝突に伴う粒子性状変化の評価法及び機構を明らかにすることで、粉体装置の精度向上、トラブルの回避が可能となると考えられる。以下では、本論文と関連の深い分野についての既往の研究を概観する。

本研究で使用したインパクターのように固体表面に気流を衝突させる流れは衝突噴流⁷⁾と呼ばれ、流体力学の分野で研究されている。自由噴流領域、気流の衝突点近傍を衝突噴流領域、気流が表面に沿う領域を壁噴流領域に分割して衝突噴流の解析が行われている^{8, 9)}。これらの内、自由噴流については円形ノズルから噴射される軸対称流^{7, 10)}や矩形ノズルから噴射される二次元噴流^{7, 11)}についての研究が行われており、気流流速が一定となっているポテンシャルコアの長さ、気流速度分布が相似となる完全発達領域における分布形状及び中心軸上流速の減衰に関する理論的・実験的な検討が報告されている。また、ノズル近傍におけるポテンシャルコア中の流速は熱力学的解析が可能であり、自由噴流の流れの概観を求めることができる^{12, 13)}。最近では、壁面衝突噴流の数値計算を行った報告も見られる^{14, 15)}。Craftら¹⁶⁾は、衝突噴流の数値計算には、低Re数 $k-\epsilon$ モデルを使用するよりも、レイノルズ応力モデルあるいは非等方 $k-\epsilon$ モデルを使用する方が、より良い計算結果を与えることを示唆している。

また、衝突噴流と固体表面間の伝熱に関する研究では、局所的・時間的な速度変動の寄与について言及されており^{17, 18)}、衝突噴流中の乱流組織構造や気流変動量に関する研究も行われている^{19, 20)}。

May²¹⁾によって分級機的一种としてインパクターが考案されて以来、インパクター形状並びに操作条件が分離効率に与える影響について実験的に検討した報告は数多い^{22, 23, 24, 25)}。一方、衝突効率や捕集効率を理論的に取り扱う試みも古くから行われている。Daviesら²⁶⁾はインパクター内の流れをポテンシャル流と仮定した分離機構を提案し、Ranzら²⁷⁾、Mercerら^{28, 29)}も解析解が求められる単純な流れ場に基づいた理論的検討を行っている^{30, 31)}。また、湯らは、二次元及び円形のカスケードインパクターにおける粒子の分離機構をポテンシャル流の自由流線と淀み点流れを組み合わせたモデルを用いて説明している^{32, 33)}。Navier-Stokes式に基づいてインパクター内の流れを数値計算によって求め、捕集効率及びこれに与える各種装置形状の影響を議論したのは、Marpleら^{34, 35, 36)}が最初である。さらに、Raderら³⁷⁾は、Marpleらの計算手法の改良を行い、実験結果とより良く一致する部分分離効率曲線を数値計算によって算出している。近年になって、粒子の存在が気流に影響を与えないと仮定するOne-way法³⁸⁾による数値計算^{39, 40)}だけでなく、粒子の運動と気流が互いに影響を及ぼし合うTwo-way法³⁸⁾による数値計算も行われるようになり、エアロゾル濃度が捕集効率に及ぼす影響についても数値計算によって検討されるようになってきている⁴¹⁾。

また、ミクロンオーダーの粒子と壁面の衝突及び衝突に伴う粒子の付着・反発に関する詳細な検討が行われている。Dahneke⁴²⁾は、静電気力やvan der Waals力のために、衝突速度が小さくなる(10 m/s以下)と反発係数が小さくなることを指摘している。それに対し、比較的衝突速度が速い領域では、速度に伴い反発係数が減少することも確認されている⁴³⁾。このような衝突に伴う粒子の捕集、反発を解析するための実験的検討及び解析的なモデル化が行われており^{44, 45)}、Rogerら⁴⁶⁾やFichman

ら^{47, 48)}はHertzの理論⁴⁹⁾とJKR理論⁵⁰⁾を組み合わせたモデルを提案している。さらに、微粒子が壁面に垂直に衝突する場合だけでなく、斜めに衝突する場合の反発・付着に関する検討も行われており^{51, 52, 53)}、粒子の回転運動や摩擦による運動エネルギーの熱エネルギーへの変換を考慮に入れたモデル化^{54, 55, 56)}も行われている。

一方、粒子-壁面間の衝突による衝撃力は粉碎機に古くから利用されており⁵⁷⁾、現在、ジェット粉碎機⁵⁸⁾として幅広く利用されている。Rumpf^{59, 60)}は、ガラスビーズや石灰石といった無機材質の粒子を用いて衝突による単粒子粉碎の特性を実験的に検討し、衝突による弾性波が粒子内を伝搬する際の応力による破壊を考慮している⁶¹⁾。奥田ら^{62, 63, 64)}は、衝突による単粒子粉碎特性を高速カメラで測定し、粉碎に最適な衝突速度域が存在することを明らかにし、衝突前後のエネルギー収支から粘弾性を示す高分子粒子の破壊エネルギーを算出している⁶⁵⁾。また、Ghadiriら^{66, 67)}は、衝突によって粒子が表面粉碎を生じる時の粒子の磨耗速度が衝突速度と粒子の機械的物性や形状から算出される無次元数に比例することを示している。さらに、近年、衝突による粒子の破壊をシミュレートする試みも行われ始めている^{68, 69)}。

衝突による粒子性状変化を利用する機械化学的粒子複合法は、いわゆる、メカノケミカル現象を積極的に応用したものであり、メカノケミストリー^{70, 71)}とは機械的エネルギーと物質の化学的状态や相互作用を扱う分野である。粉体に機械的処理を施すと高温や高圧を必要とする化学反応や結晶化学的転移が見掛け上、常温常圧で生じることが確かめられている^{72, 73)}。その一例として、水酸化物の脱水反応⁷⁴⁾や酸化物と金属間での酸化還元反応⁷⁵⁾などが挙げられる。近年では、従来の無機物や金属に加えて、有機物や有機金属錯体のメカノケミカル現象に関する検討も行われており、薬剤と無機物や高分子化合物との付加反応、中和反応やエステル化反応を製薬に応用する試みが始まっ

ている^{76, 77)}。このようなメカノケミカル現象の理論的取り扱いには複雑で困難であるが、Khodakov⁷⁸⁾はメカノケミカル現象が生じる原因を系統的に説明しており、Thiessenら⁷⁹⁾は、固体粒子に衝撃力が加えられるとプラズマ状態が生じ、これによりメカノケミカル現象が誘起されるとしている。また、静力学的⁸⁰⁾あるいは動力学的⁸¹⁾にメカノケミカル反応を計算機によってシミュレートすることが試みられており、さらに、Gibbsの熱力学をメカノケミカル現象にも適応できるように変形することも検討されている⁷¹⁾。

一方、ガラスとチタニア (TiO_2)⁸²⁾、PMMAとチタニア⁸³⁾のように樹脂、金属、セラミックスなど幅広い組み合わせの複合粒子を機械化学的粒子複合法によって作製することが可能であることが報告されており^{6, 84, 85)}、母粒子と子粒子の粒径比⁸⁶⁾や装置の操作条件⁸⁷⁾が複合化に及ぼす影響に関する検討も行われている。また、本法による粒子複合化のメカニズムに関する検討も幾つか行われており⁸⁸⁾、内藤ら⁸²⁾は、複合化過程が母粒子表面への子粒子成長過程と母粒子表面における粒子層圧密・緻密化過程の2過程から成ることを実験的に示している。さらに、同氏らは、処理粉体当たり投入するエネルギーが複合化装置のスケールアップを行う際の指針となりうることを実験的に明らかにしている。また、複合化装置内で粉体に作用する圧縮力や剪断力を実測し、力学的計測結果と複合化の進行の関係を検討した報告もある⁸⁹⁾。

1.3 本論文の目的と構成

粉体材料の高機能化・多機能化への要求が高まっており、様々な手法を用いた粉体のファイン化が試みられている。このような粉体のファイン化を実現するために、粉体プロセスにおける微粒子操作に対する要求は益々高度になっている。したがって、

付着、閉塞、固着といったトラブルを防止するための指標や機械化学法による粒子複合化条件を決定する指針を得ることが急務となっている。そこで、本研究では種々の粉体プロセス中で発生する衝突を取り上げ、これに伴う粒子性状変化についての検討を行った。すなわち、インパクトを用いて粒子を高速で壁面に衝突させる実験を行い、衝突板上に形成される粒子堆積層について検討することにより、壁面衝突時の粒子性状変化を評価した。まず、粒子-粒子間あるいは粒子-壁面間に働く相互作用を定量的に評価し、この評価値と粒子性状変化の関係について検討する。さらに、粒子及び壁面の物性と粒子性状変化の相関について検討することにより、粒子性状変化を支配する素過程を明らかにする。また、これにより得られた知見を基に粉体プロセス中のトラブルを解消した事例を紹介する。最後に、圧密における粒子性状変化と衝突による変化との比較検討も行う。

以下に、各章の内容を簡単に紹介する。

第1章 本研究の概要及び本研究と関連が深いインパクト並びにメカノケミストリー、機械化学的粒子複合化法に関する既往の研究をまとめ、本論文の目的と構成について述べる。

第2章 無機酸化物粒子を高速で壁面に衝突させた時に形成される粒子堆積層の粒度分布変化について検討する。また、壁面衝突時の粒度分布変化に及ぼす壁面材質の影響を検討し、分級機の機壁材質を選定する際の指針を提案する。さらに、この知見を工業規模の分級装置に応用し、粉体プロセス中の不具合を解決した例についても述べる。

第3章 低融点・高分子粒子を高速で壁面に衝突させた時に形成される粉体層が緻密化する過程を検討する。これにより、粒子よりも変形しにくい壁面に粒子が衝突する際の粒子性状変化の定性的な機構を提案する。

第4章 $k-\epsilon$ モデル並びに粒子の運動方程式から実験装置内の粒子軌跡を数値計算によって解析し、壁面に対する粒子の衝突速度及び角度を算出する。この結果を踏まえ、第3章で提案した粉体層の定性的な緻密化過程を定式化し、粒子の機械的物性及び壁面の機械的物性を考慮した新しい定量的評価法を提案する。

第5章 第4章で提案した評価方法が、衝突時に性状変化を生じない粒子を低融点・高分子粉体に混合した試料粉体に適応しうるか否かを検討し、その適応範囲について言及する。また、粒子の機械的物性が壁面衝突時の堆積層の緻密化に与える影響に関しても検討を行う。さらに、堆積層の結晶構造変化を解析することによって衝突に伴う粒子性状変化を支配する現象が何であるかを明らかにする。

第6章 圧密による低融点・高分子粉体の性状変化を衝突による粒子性状変化と対比しながら検討を行う。また、圧密による粒子性状変化に与える環境温度の影響についても言及する。さらに無機酸化物粒子の表面性状が圧密による粒子性状変化に及ぼす影響についても併せて議論する。

第7章 本論文の結論を各章ごとにまとめる。

引用文献

- 1) 神保元二：化学装置, 5月号, 28 (1989)
- 2) (社) 日本粉体工業技術協会編："粉体工業におけるトラブルとその対策に関する調査研究" (1993)
- 3) 荒川正文：粉砕, 33, 60 (1989)
- 4) 横山豊和：工業材料, 12月号, 27 (1993)
- 5) 横山藤平, 浦山清, 吉村睦雄：粉体と工業, 19, 5, 47 (1987)

- 6) 丹野浩一, 横山藤平, 浦山清 : 粉体工学会誌, 27, 153 (1990)
- 7) N. Rajaratnam : "噴流 (訳 野村安正) ", p.1, 26, 206, 223, 森北出版 (1981)
- 8) 熊田雅弥, 仲戸川哲人, 平田賢 : 日本機械学会誌, 76, 822 (1973)
- 9) 江良嘉信, 斉間厚 : 日本機械学会論文集 (第2部) , 41, 3529 (1975)
- 10) C. D. Donaldson and R. S. Snedeker : *J. Fluid Mech.*, 45, 281 (1971)
- 11) 鴨井新生, 田中英穂 : 日本機械学会論文集 (第2部) , 43, 2569 (1977)
- 12) 日本機械学会編 : "機械工学便覧 基礎編", A6-67, 丸善 (1989)
- 13) 化学工学協会編 : "化学工学便覧 (改訂5版) ", p.174, 丸善 (1988)
- 14) A. Rubel : *AIAA J.*, 19, 863 (1981)
- 15) 清水誠二, 山口惇 : 日本機械学会論文集 (B編) , 52, 2078 (1986)
- 16) T. J. Craft, L. J. W. Graham and B. E. Launder : *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36, 2685 (1993)
- 17) K. Kataoka, M. Suguro, H. Degawa, K. Maruo and I. Mihata : *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30, 559 (1987)
- 18) K. Kataoka, Y. Kamiyama, S. Hashimoto and T. Komai : *J. Fluid Mech.*, 119, 91 (1982)
- 19) 片岡邦夫, 尾西晃, 川崎弘貴, 大村直人 : 第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 670 (1992)
- 20) 榊原潤, 菱田公一, 前田昌信 : 第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 10 (1993)
- 21) K. R. May : *J. Sci. Inst.*, 22, 178 (1945)
- 22) R. C. Flagan : *J. Colloid and Interface Sci.*, 87, 291 (1982)
- 23) R. J. Jurcik, B. J. Brock and I. Trachtenberg : *J. Aerosol Sci.*, 20, 701 (1989)
- 24) R. E. Hillamo and E. I. Kauppinen : *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 33 (1991)
- 25) Y. Kuga, S. Endoh, S. Satooka, Y. Okada, H. Tashiro and K. Takeuchi : *Nuclear Sci. Technol.*, 28, 870 (1991)
- 26) C. N. Davies and M. Aylward : *Proc. Phys. Soc.*, 64B, 889 (1951)
- 27) W. E. Ranz and J.B. Wang : *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1371 (1952)
- 28) T. T. Mercer and H. Y. Chow : *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 75 (1968)
- 29) T. T. Mercer and R. G. Stafford : *Ann Occup. Hyg.*, 12, 41 (1969)
- 30) S. C. Stern, H. W. Zeller and A. I. Schekman : *Ind. Eng. Chem. Fundamental*, 1, 273 (1962)
- 31) D. A. Lundgren : *J. the Air Pollution Control Association*, 17, 235 (1967)
- 32) 湯晋一, 井伊谷鋼一 : 化学工学, 33, 1265 (1969)
- 33) 湯晋一, 井伊谷鋼一 : 化学工学, 34, 427 (1970)
- 34) V. A. Marple : *Ph. D. thesis, Univ. of Minnesota* (1970)
- 35) V. A. Marple, B. Y. H. Liu and K.T. Whitby : *J. Aerosol Sci.*, 5, 1 (1974)
- 36) V. A. Marple and B. Y. H. Liu : *Environ. Sci. Technol.*, 8, 648 (1974)
- 37) D. J. Rader and V. A. Marple : *Aerosol Sci. Technol.*, 8, 157 (1985)
- 38) 数値流体力学編集委員会編 : "燃烧・希薄流・混相流・電磁流体の解析", p.123, 東京大学出版会 (1995)
- 39) J. Koga, M. Takeo and S. Matsumoto : *J. Chem. Eng. Japan*, 25, 444 (1992)
- 40) B. J. Jurcik and H. C. Wang : *J. Aerosol. Sci.*, 26, 1139 (1995)
- 41) J. Y. Her and S. S. Kim : *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 157 (1991)
- 42) B. Dahneke : *J. Colloid Interface Sci.*, 51, 58 (1975)

43) S. Wall, W. John, H. C. Wang and S. Goren : *Aerosol Sci. Technol.*, 12, 926 (1990)

44) B. Dahneke : *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 342 (1971)

45) A. K. Rao and K. T. Whitby : *J. Aerosol Sci.*, 9, 87 (1978)

46) L. N. Roger and J. Reed : *J. Phys. Ser. D*, 17, 677 (1984)

47) M. Fichman and D. Pnueli : *J. Appl. Mech.*, 52, 105 (1985)

48) M. Fichman and D. Pnueli : *J. Appl. Mech.*, 53, 230 (1986)

49) S. Timoshenko and J.N. Goodier : "Theory of Elasticity", McGraw-Hill (1951)

50) K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Robert : *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 324, 301 (1971)

51) A. D. Robert and A. G. Thomas : *Wear*, 33, 45 (1975)

52) W. Tabakoff and M. F. Malak : *J. Turbomachinery*, 109, 535 (1987)

53) H. C. Wang : *Aerosol Sci. Technol.*, 13, 386 (1990)

54) F. Powell and B. W. Quince : *J. Phys. D*, 5, 1540 (1972)

55) R. M. Branch and P. F. Dunn : *Aerosol Sci. Technol.*, 16, 51 (1992)

56) M. Xu, K. Willeke, P. Biswas and S. E. Pratsinis : *Aerosol Sci. Technol.*, 18, 143 (1993)

57) J. H. Perry : "Chemical Engineers' Handbook", p.1146, McGraw-Hill (1950)

58) 粉体工学会編 : "粉体工学便覧", p.513, 日刊工業新聞社 (1986)

59) H. Rumpf : *Chem. Ing. Tech.*, 31, 322 (1958)

60) H. Rumpf : *Chem. Ing. Tech.*, 37, 187 (1965)

61) H. Scharden : *Dechema Zerkleinern Symposion*, 31 (1962)

62) 奥田聡, 森田洋二 : 粉体工学研究会誌, 4, 800 (1967)

63) S. Okuda and W. S. Choi : *J. Chem. Eng. Japan*, 13, 219 (1980)

64) S. Okuda and W. S. Choi : *J. Chem. Eng. Japan*, 14, 142 (1981)

65) S. Okuda and W. S. Choi : *J. Chem. Eng. Japan*, 12, 383 (1979)

66) M. Ghadiri, K. R. Yuregir, H. M. Pollock, J. D. J. Ross, N. Rolfe : *Powder Technology*, 65, 311 (1991)

67) J. A. S. Cleaver, M. Ghadiri and N. Rolfe : *Powder Technology*, 76, 15 (1993)

68) A. V. Potav and C. S. Campbell : *Powder Technology*, 81, 207 (1994)

69) 谷口貞司, 中村雅彦, 樋口俊章 : 粉体工学会誌, 34, 233 (1997)

70) 久保輝一郎 : "メカノケミストリー概論 第2版", 東京化学同人 (1978)

71) E. M. Gutman : "Mechanochemistry of Solid Surfaces", World Scientific (1994)

72) 浜田憲二, 仙名保 : 化学工学論文集, 21, 334 (1995)

73) 浜田憲二, 山元伸一, 仙名保 : 粉体工学会誌 34, 324 (1997)

74) 荒井康夫, 安江任 : 材料, 22, 238, 43 (1973)

75) L. Takacs : *Mater. Lett.*, 13, 119 (1992)

76) Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada and A. Kajiyama : *Chem. Pharm. Bull.*, 33, 5110 (1985)

77) A. V. Dushkin, E. V. Nagovitsina, V. V. Boldyrev and A.G. Druganov : *Siberian J. Chem.*, 5, 75 (1991)

78) G. S. Khodakov : "Physics of Grinding", Izd. Nauka (1972)

79) P. A. Thiessen, K. Meyer and G. Heinicke : "Kl. Chem. Geol. Biol.", p.11 (1966)

80) P. Y. Butyagin : *Sov. Sci. Rev. B*, 14(1) (1989)

81) G. R. Karagedov : *Proc. 4th Japan-Russia Symposium on Mechanochemistry*, 137 (1994)

82) 内藤牧男, 吉川雅浩, 田中俊成, 近藤光 : 粉体工学会誌, 29, 434 (1992)

83) K. Mizota, S. Fujiwara and M. Senna : *Material Science and Engineering*, B10, 139 (1991)

84) M. Koishi, T. Ishizaka and T. Nakajima : *Appl. Biochem. and Biotechnol.*, 10, 259 (1984)

- 85) M. Satoh, K. Higashi, K. Miyanami, S. Tanimura, K. Tsuji,
H. Inada and K. Kojima : *Powder Technol.*, 70, 71 (1992)
- 86) 内藤牧男, 近藤光, 吉川雅浩, 横山豊和 : 粉体工学会誌, 30,
32 (1993)
- 87) 近藤光, 内藤牧男, 横山豊和 : 粉体工学会誌, 31, 490 (1994)
- 88) M. Alonso, M. Satoh and K. Miyanami : *Powder Technol.*, 59, 45
(1989)
- 89) 吉野博之, 田谷嘉浩, 加賀寿, 向井田健一 : 粉体工学会誌, 32,
866 (1995)

第2章 壁面衝突による粒子の性状変化 に対する壁物性の影響

第1章で述べたように、三酸化二アンチモン (Sb_2O_3) 粒子を分級すると分級機の機壁に固着層が形成されたり、微粉側捕集部に巨大で強固な固着凝集粒子が混入するというトラブルが報告されている¹⁾。

そこで、本章では、この現象が粒子-壁面間の衝突による粒子の性状変化に起因するものであるかを確認し、分級機材質の選定の指針を得るために、三酸化二アンチモン (Sb_2O_3) 粒子を壁面に高速衝突させた時に壁面上に形成される堆積層の変化、及びこの変化に与える壁面材質の影響を検討する。さらに、この検討によって得られた知見を実際の粉体プロセスに利用した例について述べる。

2.1 実験方法

2.1.1 試料粉体

試料粉体として質量中位径 $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 、立方晶の三酸化二アンチモン粉体（日本精鉍製）を用いた。試料粉体の機械的物性²⁾、元素分析並びに表面分析の結果をTable 2.1に、粒度分布をFig.2.1に示す。尚、三酸化二アンチモン粒子は脆く壊れやすく、強い付着、凝集性を有している³⁾。

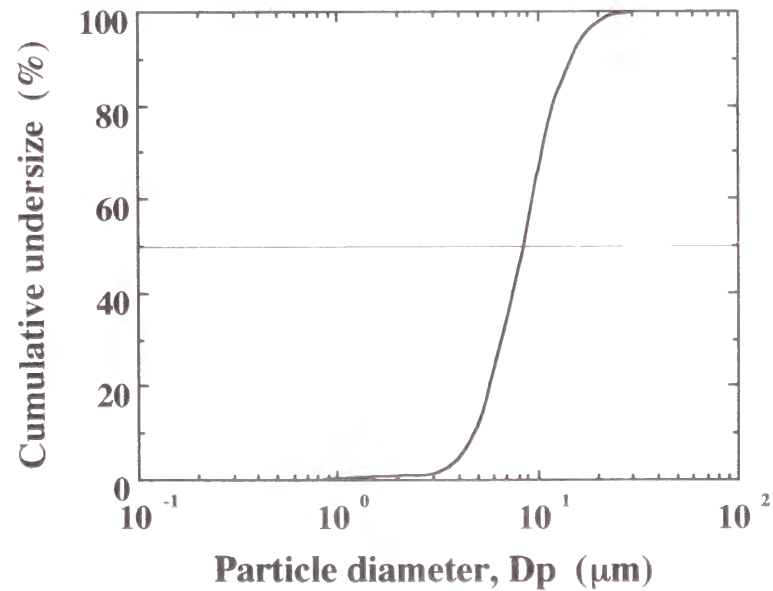
衝突板には、金属材料として銅、無機材料としてほう珪酸ガラス、高分子樹脂材料としてポリアセタール樹脂及びポリウレタン樹脂の合計4種類を使用した。これら衝突板材質のヤング率とポアソン比²⁾をTable 2.2に示す。

Table 2.1 Properties of tested powder

Tested powder	Antimony trioxide
MMD, D_{p50} (μm)	8.0
Young's modulus, Y (MPa)	5.0×10^4
Poisson's ratio, ν (-)	0.3
Sb (%) *	83.4
Pb (%) *	0.01
Cl ⁻ (ppm) **	0.05
SO ₄ ²⁻ (%) **	0.006

* Measured by XPS

** Measured by ion exchange chromatography

**Fig.2.1 Cumulative undersize distribution of tested powder (Measured by SALD-1100, Mass basis)**

2.1.2 実験装置及び方法

実験主装置であるインパクターの構造断面図をFig.2.2に示す。使用したインパクター⁴⁾は、ノズル直径2.0 mmの円形ジェット式バーチャルインパクターの捕集ノズル上部に、直径15 mmの衝突板を真空ポンプによって固定したものである。尚、衝突板はあらかじめエタノールで十分に洗浄して使用した。また、ノズル先端と衝突板との距離は0.5 mmに設定した。

Fig.2.3に実験装置配管図を示す。試料粉体30.0 gをテーブルフィーダーによって定量供給し、エジェクター式分散機（日本ピスコ製 VRL50-080808）を用いてエアロゾル化し、Fig.2.2中のエアロゾル供給口(1)からインパクターに供給した。供給されたエアロゾル粒子は(2)から導入されたシースクリーンエアと合流する。尚、衝突効率を向上させるために導入されるシースクリーンエアとエアロゾル流の流量比（ $= Q_c / Q_p$ ）は0.25で一定とした⁴⁾。ジェットノズル(7)に向けて加速されたエアロゾル粒子はその慣性によって衝突板(8)に衝突する。衝突板に衝突しなかった粒子や衝突後に再飛散した粒子は(4)の吸引口から吸引され、下流に設けたメンブランフィルターで捕集される。

ジェットノズル部における断面平均気流流速 u_{jet} を40～150 m/sまで変化させて粒子衝突実験を行った。尚、近似的にジェット流速は壁面への粒子衝突速度 v に等しいとする。

また、本装置の部分分離効率曲線⁴⁾はEq.(2-1)に示すように慣性パラメータ ψ の1/2乗の形で与えられており、本式を満足する粒子径 D_p の粒子は衝突板に衝突することになる。本実験条件下では100%衝突径 D_{p100} は0.9 μm 以下となり、供給する試料粉体の99.8%以上は衝突板に衝突することになる。

$$\sqrt{\psi} = \sqrt{\frac{\rho_p u_{jet} C_c}{18 \mu D}} \quad D_p \geq 0.7 \quad (2-1)$$

但し、 ρ_p は粒子の真密度、 C_c はカニンガムの補正係数、 μ は気体の粘度、 D はジェットノズル直径をそれぞれ示す。

壁面衝突による粒子性状変化は、衝突板上に形成される粒子

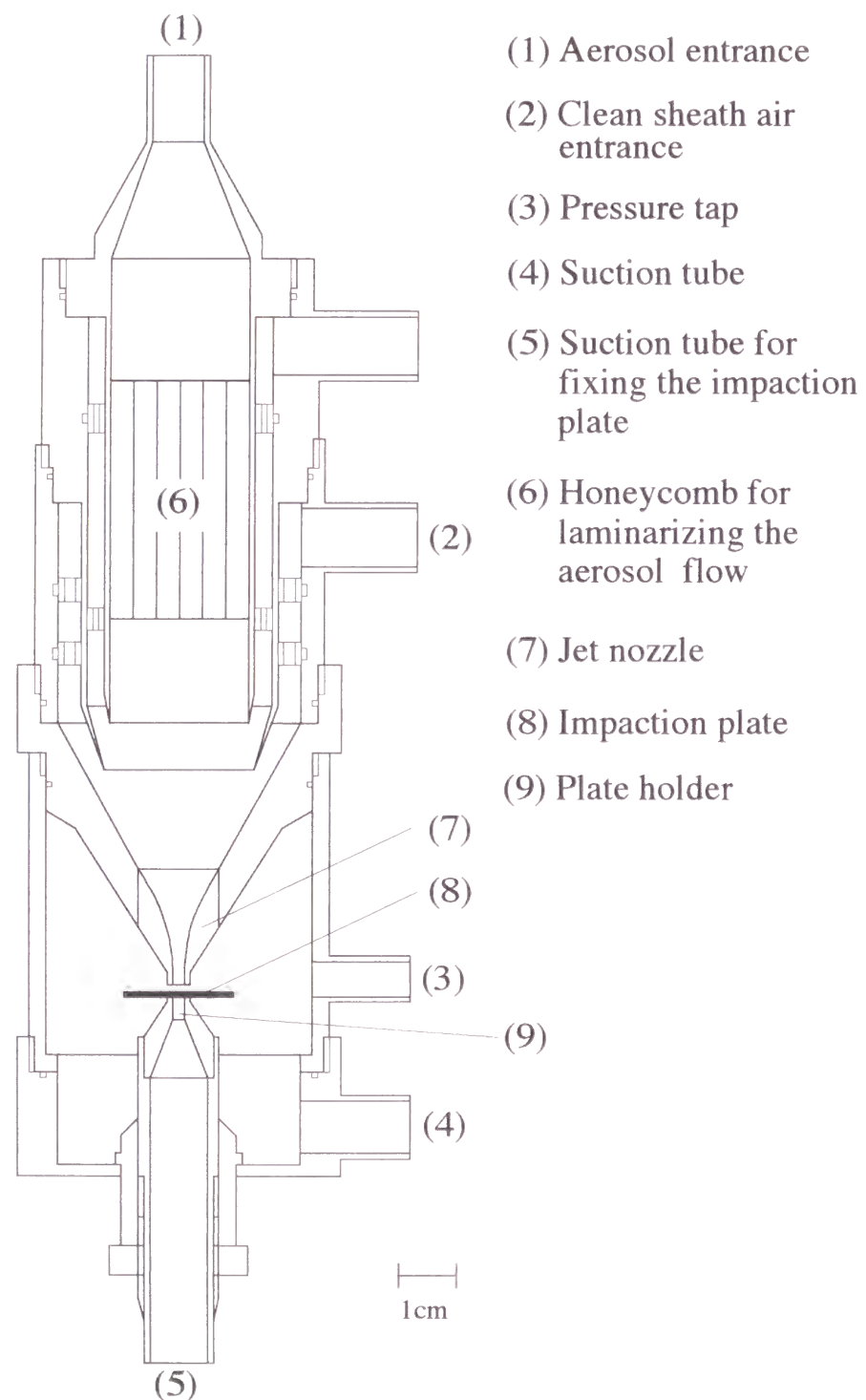


Fig.2.2 Impactor

Table 2.2 Properties of the impaction plate

Plate	Young's modulus (MPa)	Poisson's ratio (-)
Copper	1.2×10^5	0.31
Borosilicate glass	6.1×10^4	0.21
Polyacetal resin	4.6×10^3	0.3
Polyurethane resin	6.9×10^2	0.3

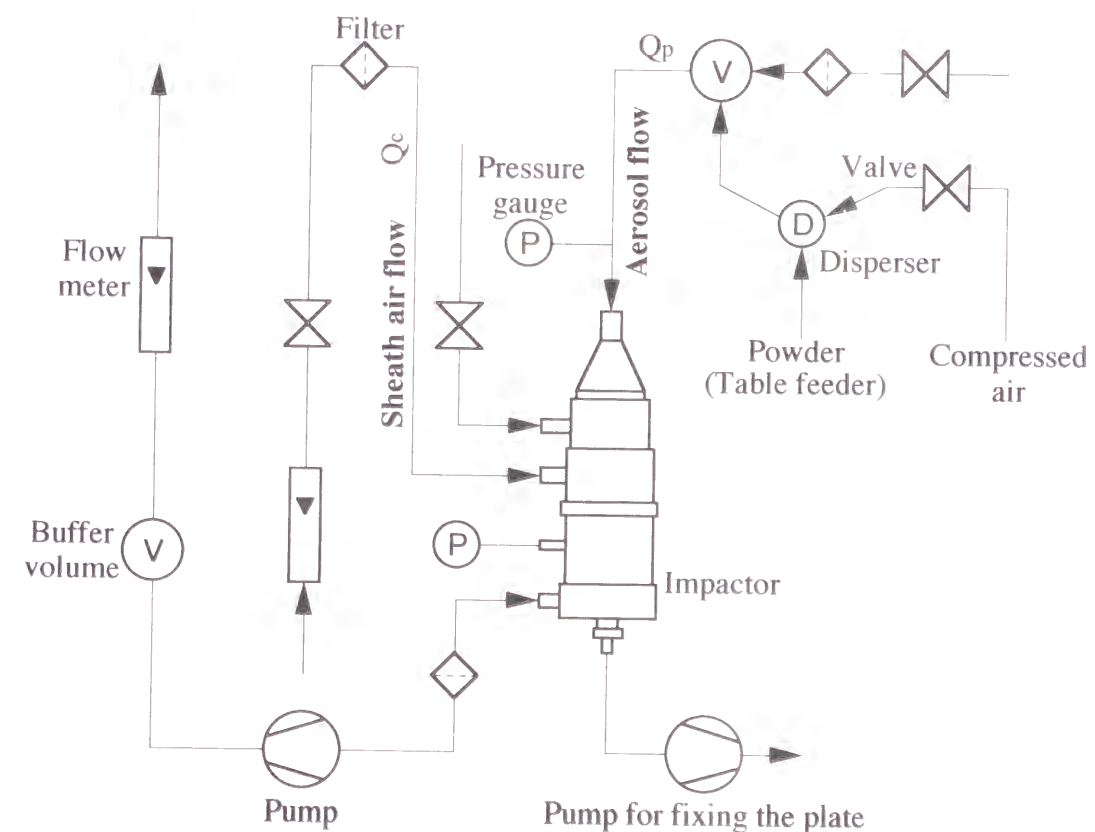


Fig.2.3 Schematic diagram of the experimental set-up

堆積層の形態および粒度分布で評価した。堆積層の形態は、走査型電子顕微鏡（日立製 S-510）により観察した。粒度分布の測定は、0.2 wt%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中で粒子を超音波分散機とスターラーによって3分間、攪拌、分散した後、レーザー散乱・回折式粒度分布測定機（島津製 SALD-1100）を用いて計測した。

2.2 実験結果及び考察

衝突による粒子の粒度分布変化として衝突板上に堆積した粉体の積算ふるい下分布を求め、その中位径 D_{p50} を粒度分布を表す代表値とし、これと衝突速度の関係を求めた。その結果を Fig.2.4 に示す。ヤング率の小さいポリウレタン樹脂の場合、中位径は衝突速度によらず、衝突前の粒子の中位径より少し小さな粒径でほぼ一定となっている。それに対し、銅、ほう珪酸ガラス、ポリアセタール樹脂では、中位径が若干減少した後、増加する傾向が見られる。さらに、中位径が増加し始める衝突速度は衝突板材質によって異なっており、銅、ほう珪酸ガラス、ポリアセタール樹脂の順にヤング率が高い材質ほど、より低い衝突速度で中位径の増加が始まっている。

これら中位径変化の衝突速度依存性が衝突板材質によって異なる原因として、粒子が壁面に衝突する際に加えられる荷重が壁面材質によって異なることが挙げられる。弾性論⁵⁾に基づくと、粒子・壁面間の衝突時に加えられる最大荷重 F は Eq.(2-2) で与えられる。

$$F(D_{p1}) = \left(\frac{5}{4}\right)^{3/5} \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{1/5} \left(\frac{1-v_1^2}{\pi Y_1} + \frac{1-v_2^2}{\pi Y_2}\right)^{-2/5} \left(\frac{D_{p1}}{2}\right)^{1/5} m_1^{3/5} v^{6/5} \quad (2-2)$$

但し、 D_{p1} は粒子の直径、 m_1 は粒子質量、 v は衝突速度、 Y_i はヤング率、 v_i はポアソン比を表す。また、添字1, 2は各々、粒子、壁面を意味する。試料粉体の粒度分布 $f(D_p)$ を考慮し、衝突時の

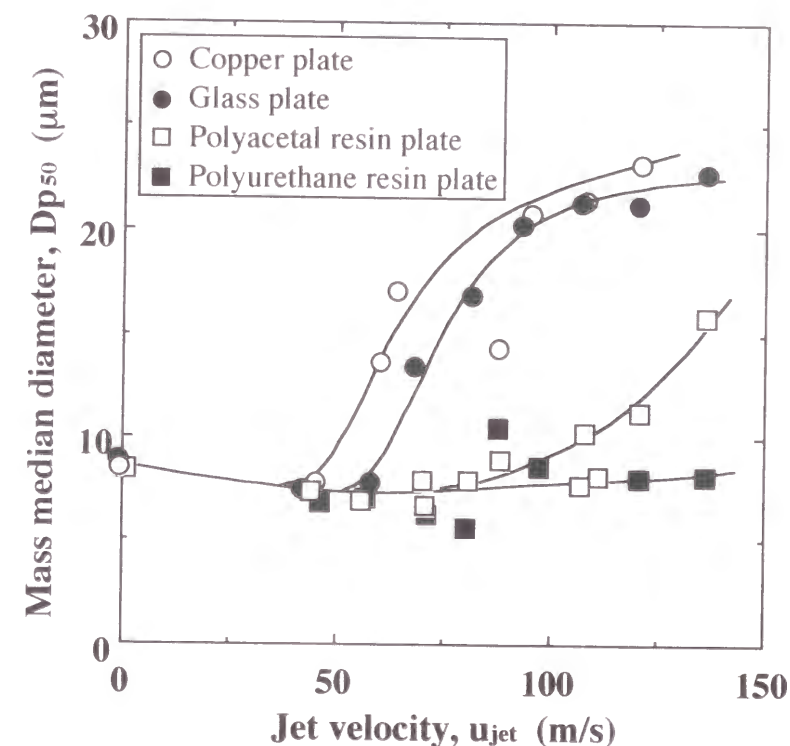


Fig.2.4 Mass median diameter as a function of the jet velocity for various plates

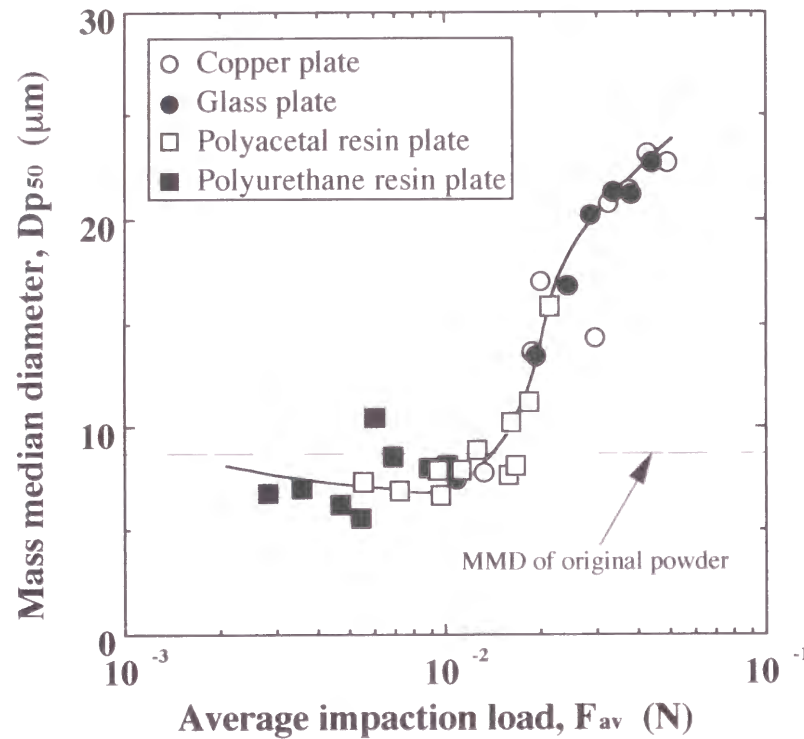


Fig.2.5 Mass median diameter as a function of the average impaction load

最大荷重の粒子径による平均値 F_{av} を以下のように定義する。

$$F_{av} = \int_{D_{pmin}}^{D_{pmax}} f(D_{p1}) F(D_{p1}) dD_{p1} \quad (2-3)$$

この F_{av} と中位径の関係を Fig.2.5 に示す。衝突荷重と中位径の関係は衝突板材質によらず 1 本の相関線で表すことができ、衝突荷重の値が 1.0×10^{-2} N まで中位径は徐々に減少した後、増加に転じ、 1.5×10^{-2} N を超えると中位径は急速に増加していることが分かる。すなわち、Fig.2.4 において衝突板材質による中位径と衝突速度の関係の相違は、粒子・壁面間の衝突時の荷重によって説明できることになる。

Fig.2.6 にほう珪酸ガラス、ポリアセタール樹脂に粒子を衝突させた時の積算分布を対数確率紙上にプロットした結果を元試料の結果と併せて示す。元試料のプロットは 1 直線上に並び、対数正規分布で十分近似できることが分かる。それに対し、衝突後の粒子のプロットは 1 直線上には並ばず、対数正規分布では近似できず、3 本の直線を用いなければ近似できない。この傾向は、衝突板材質、衝突速度によらず衝突後の粒子のすべての積算分布で見られる。すなわち、衝突後の粒子の粒度分布として次の Eqs.(2-4), (2-5) に示す近似関数が得られる。

$$f(D_p) = \sum_{n=1}^3 k_i \int_{\ln D_{p1}}^{\ln D_{p2}} g_i(D_p) d(\ln D_p), \quad k_1 + k_2 + k_3 = 1 \quad (2-4)$$

$$g_i(D_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln D_{p50i})^2}{2 \ln^2 \sigma_i}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2-5)$$

これらの近似関数から、ほう珪酸ガラス板に衝突させた時の頻度分布を求めた結果を Fig.2.7 に示す。元試料の単峰性の頻度分布が衝突後には三峰性の頻度分布となっている。さらに、衝突速度の増大に伴って、小さな粒子の粒度成分の割合 k_1 、中央の粒度成分の割合 k_2 が減少し、次第に大きな粒子の粒度成分の割合 k_3 が大きくなっていくことが分かる。次ぎに、これら三つの

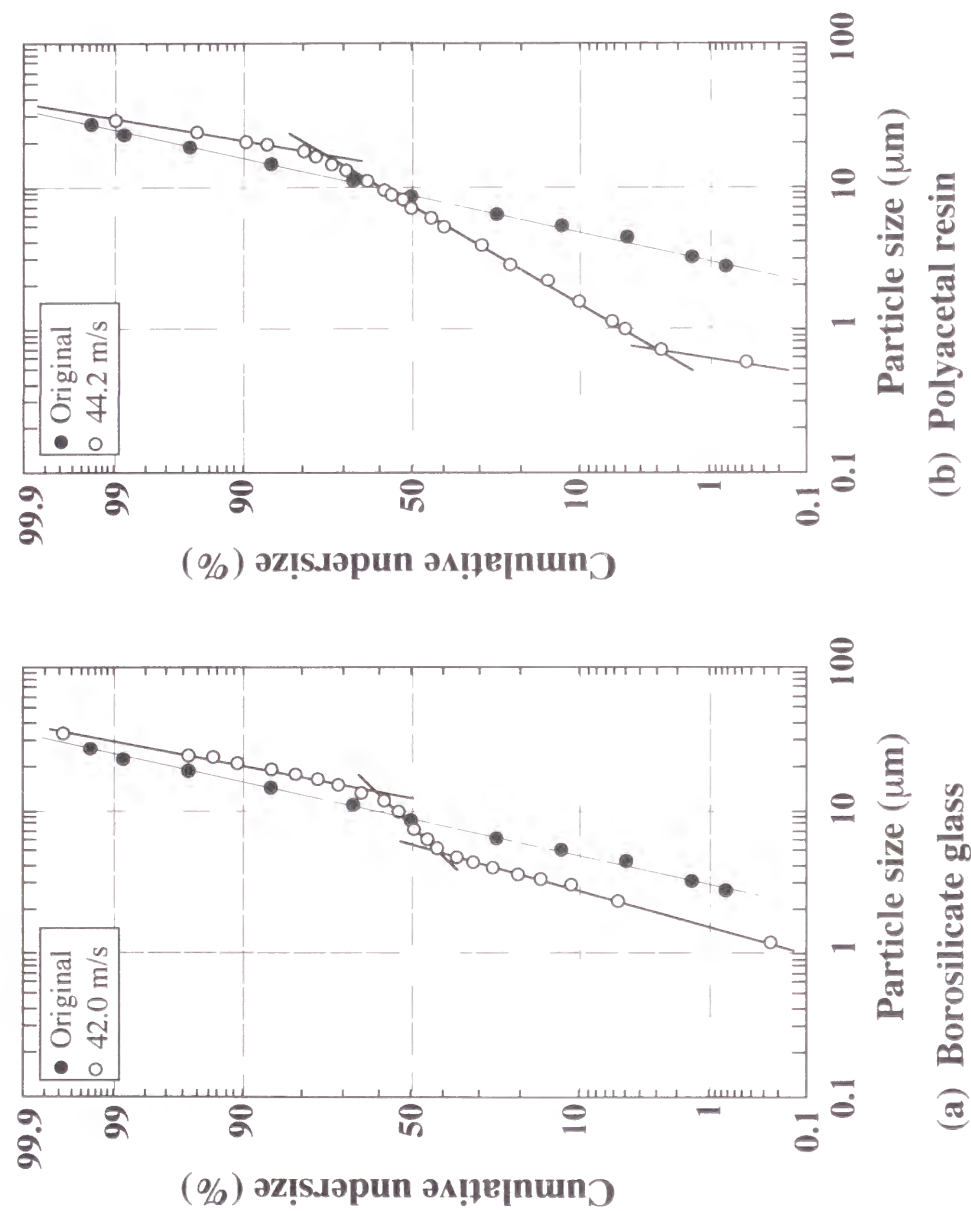


Fig.2.6 Variation of cumulative undersize distributions

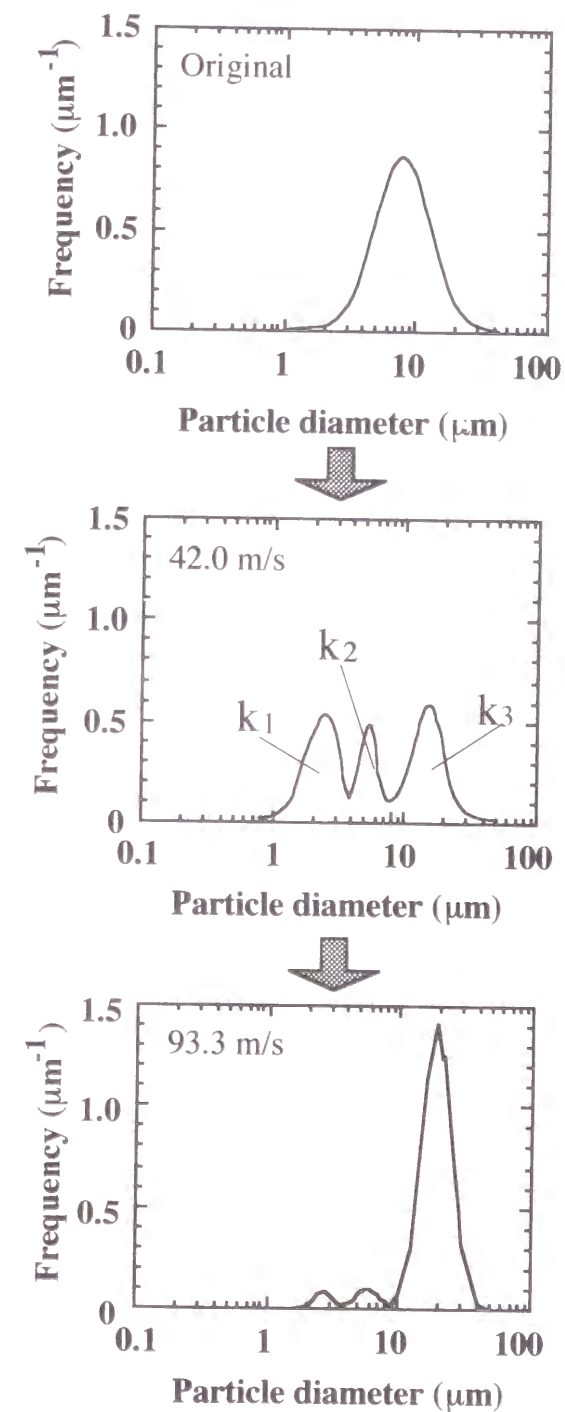


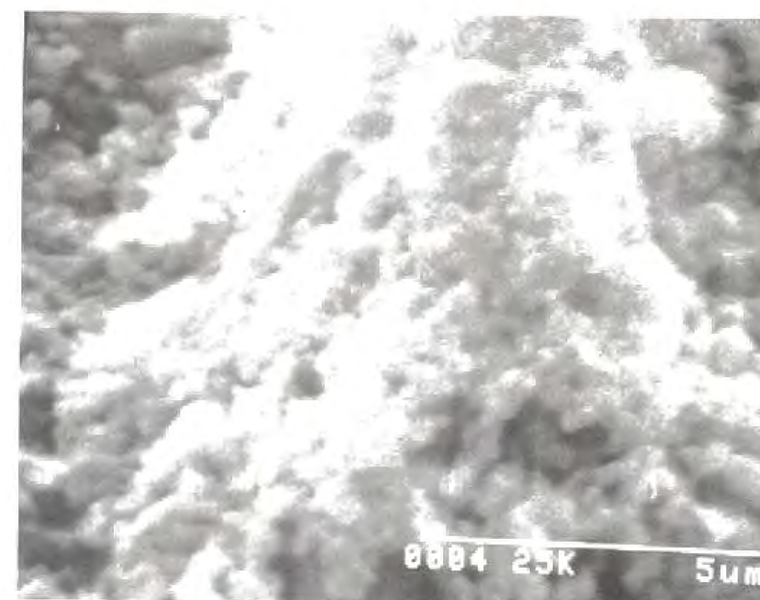
Fig.2.7 Variation of frequency distributions
(Impaction plate : borosilicate glass)

粒度成分の占める割合と各成分を規格化して分布に直した場合の中位径を評価することで粒度分布の変化を評価する。ここで、粒度成分を小さい方から順に粒度成分1、粒度成分2、粒度成分3と呼ぶことにする。

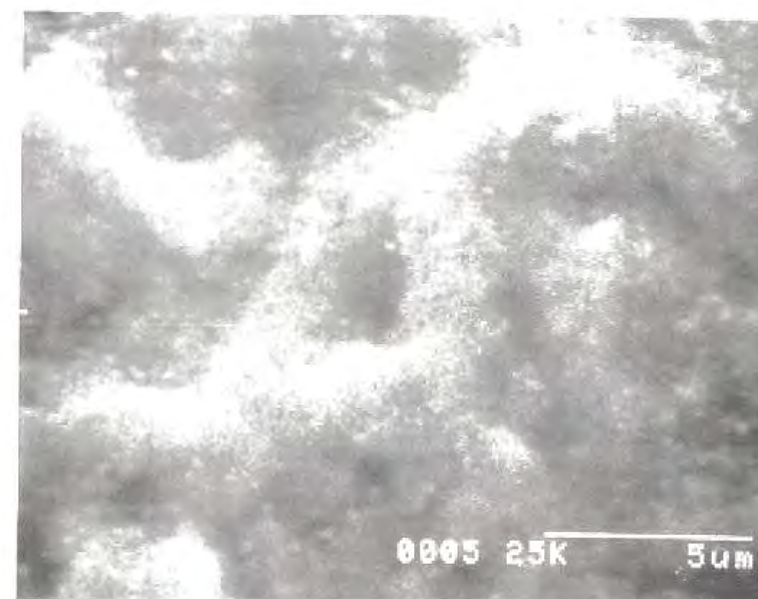
Fig.2.8にほう珪酸ガラス衝突板上の堆積層のSEM写真を示す。(a)に示すように衝突速度42.1 m/sの場合、粉体層中に元の試料粉体の一次粒子径よりも小さな粒子が多数存在することが確認される。それに対し、衝突速度93.3 m/sでは(b)に示すような一次粒子が原形をとどめない溶着粒子が生成されていた。Fig.2.7の粒度分布と対比させると、粒度成分3は新たに生成された溶着粒子の粒度成分であると考えられる。

Fig.2.9に粒度成分1～3の中位径と F_{av} の関係を示す。粒度成分2の中位径は、 F_{av} の値、衝突板材質にかかわらず、元試料の中位径とほぼ等しい値、約6 μm で一定となっている。このことから、粒度成分2は衝突時に性状変化を受けなかった粒子から成るものと考えられる。よって、粒度成分1は衝突時に破碎されて生成した小粒子の粒度成分、粒度成分3は新たに造粒された巨大粒子の粒度成分であると考えられる。生成される巨大粒子はFig.2.8(b)に示したような溶着粒子であると考えられる。また、新たに造粒された巨大粒子の粒度成分、成分3の中位径も F_{av} の値、衝突板材質にかかわらず、約20 μm で一定の値となっている。このことから、三酸化アンチモン粉体を分級する際に生じる不具合は粒子・壁面間の衝突に由来するものであると言える。さらに、衝突時に破碎されて生成した小粒子の成分、すなわち、成分1の中位径は衝突荷重によらず、ほう珪酸ガラスで約2.5 μm で一定となっており、その他の材質では0.7 μm で一定となっている。

Fig.2.10に成分1の占める割合 k_1 と F_{av} の関係を示す。ほう珪酸ガラスの場合、荷重の増加に伴って k_1 の値は40%程度から次第に減少しているのに対し、その他の材質では5%程度でほぼ一定の値となっている。このことから、衝突時に破碎されて生成する小粒子の分布の変化に与える衝突板材質の影響は、材質



(a) $v = 42.1 \text{ m/s}$



(b) $v = 93.3 \text{ m/s}$

Fig.2.8 Variation of powder layers on the impactation plate

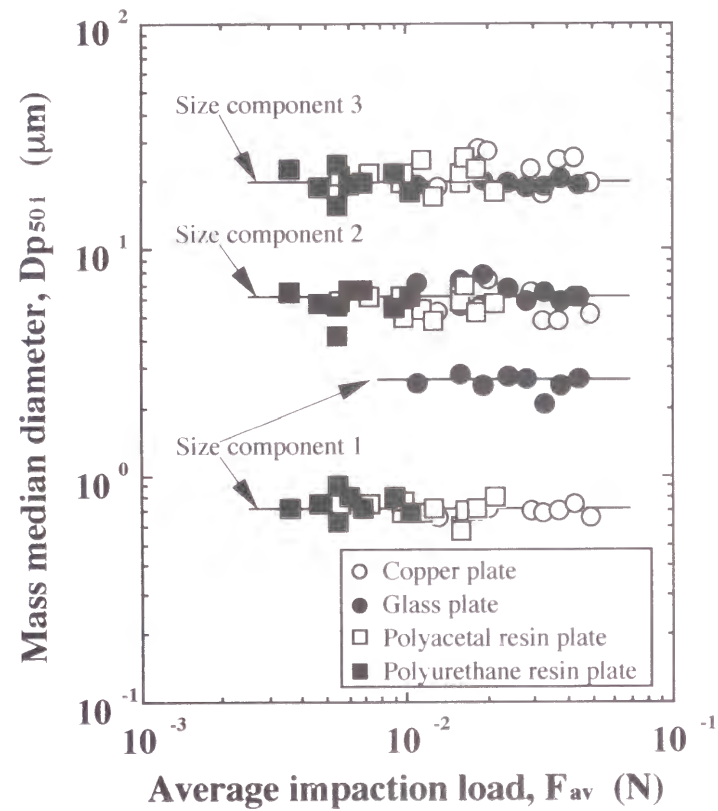


Fig.2.9 Mass median diameters of size component 1, 2 and 3 as a function of the average impactation load for various impactation plates

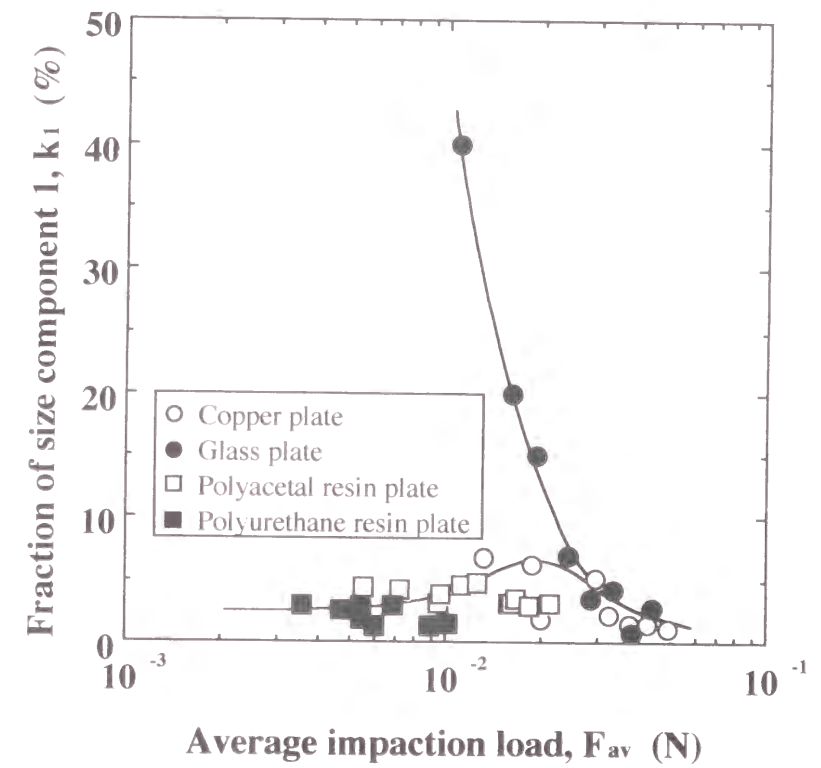


Fig.2.10 Fraction of size component 1 as a function of the average impactation load for various impactation plates

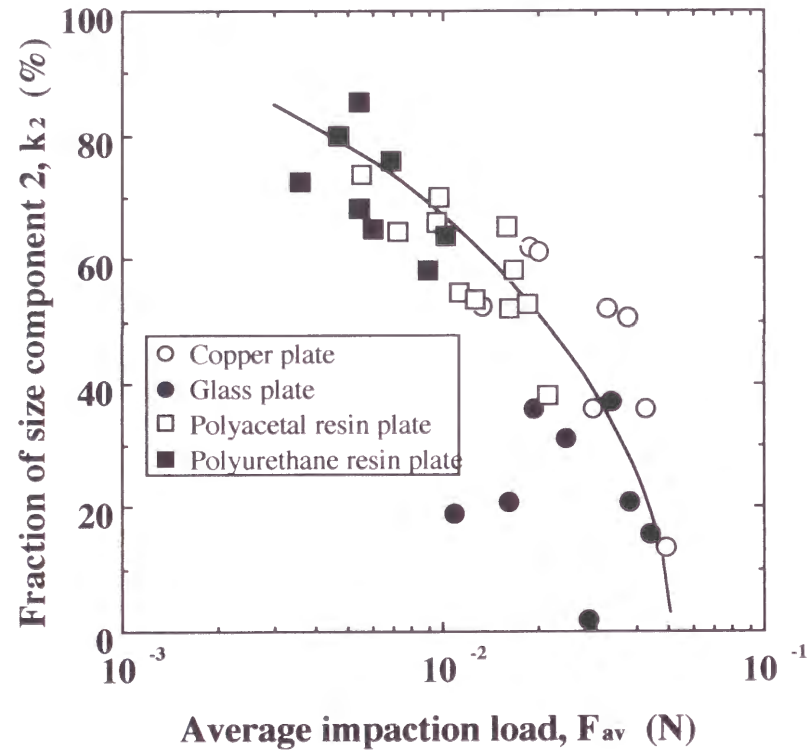


Fig.2.11 Fraction of size component 2 as a function of the average impactation load for various impactation plates

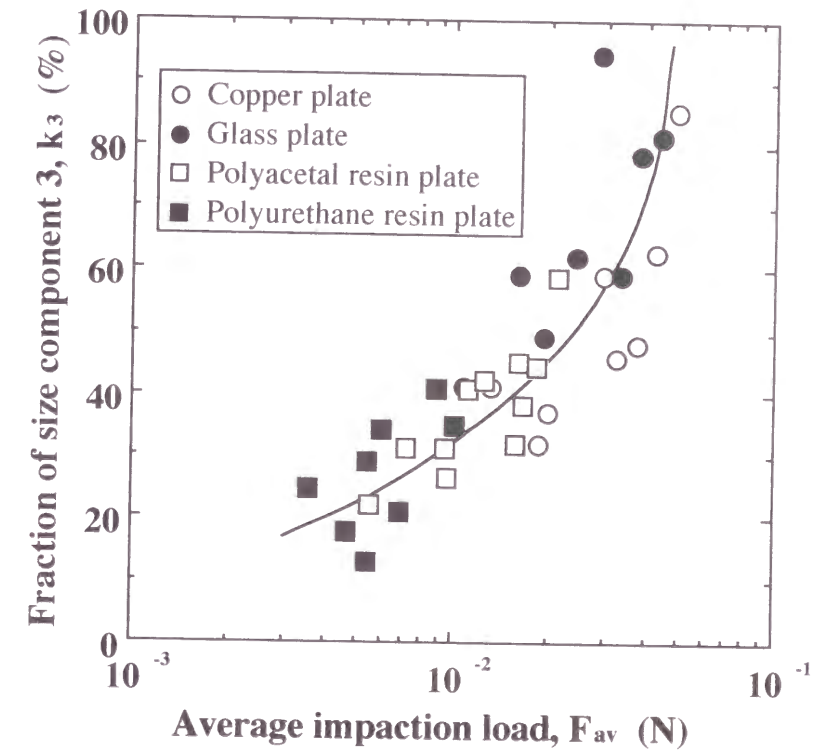


Fig.2.12 Fraction of size component 3 as a function of the average impactation load for various impactation plates

の機械的物性だけでは説明できないことになる（Appendix Aを参照）。

しかし、分布2の占める割合 k_2 はFig.2.11に示すように衝突板材質によらず1本の相関線で表すことができる。 F_{av} の増加に伴って、 k_2 の値は単調に減少している。さらに、中位径変化のしきい値を越えると k_2 の値は急速に減少している。すなわち、衝突板材質によらず、衝突時の荷重が大きいほど、性状変化を受けなかった粒子の割合は減少することになる。

また、分布3の占める割合 k_3 と F_{av} の関係をFig.2.12に示す。 k_3 と F_{av} の関係も分布2の場合と同様に、衝突板材質によらず1本の相関線で表すことができ、衝突荷重の増加に伴い k_3 の値は増加することが分かる。このことから、衝突板材質に関係なく、衝突時の荷重が大きくなるほど巨大粒子の生成頻度が高くなることが分かる。また、 k_3 の値が k_2 の値を超える荷重は中位径変化のしきい値 1.5×10^{-2} Nとほぼ一致しており、新たに生成された巨大な粒子の占める割合が衝突時に性状変化を受けなかった粒子の割合を越えると中位径の増加が現れ始めることが分かる。すなわち、中位径変化が見られなかった低荷重域でも、衝突によって粒子は全く性状変化を受けていないのではなく、中位径に影響を及ぼす程の変化が現れていないに過ぎないと言える。

上述のようにインパクターによる粒子衝突実験で得られた知見、すなわち、ヤング率の小さな衝突板材質を選択し、衝突時に粒子に加えられる荷重を小さくし、粒子・壁面間の衝突に起因する性状変化の生じる頻度を減少させることで、巨大な固着凝集粒子の生成を抑制するという知見を実際の粉体プロセスに応用する。Fig.2.13に工業的規模で三酸化二アンチモン粉体を分級する際に使用されている強制渦型遠心式分級機⁶⁾（日清エンジニアリング製 TC-25）の構造断面を示す。本装置の壁面材質はSUS304が使用されている。これを用いて、三酸化二アンチモンを分級すると、Fig.2.14に示すようにバランスローターに同心円状の固着層が形成される。この固着層の比表面積はTable 2.3に示すように非常に高く、多孔質の固着層が形成されており、

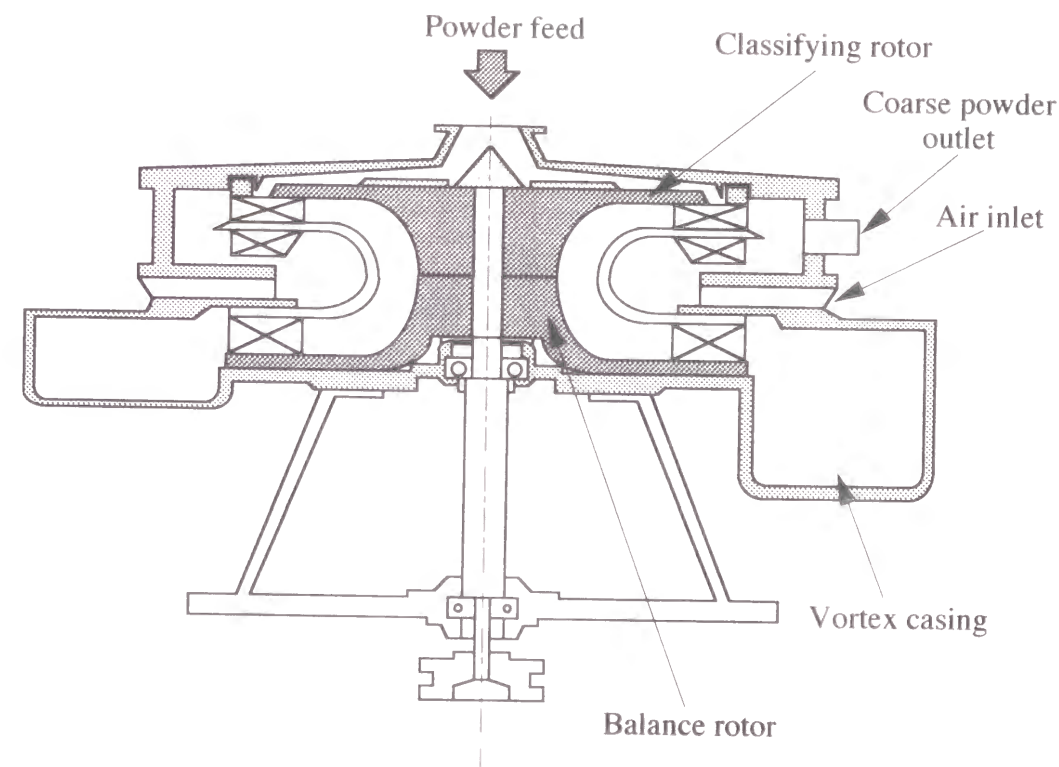


Fig.2.13 Vertical sectional view of the turbo classifier (TC-25)

Table 2.3 Properties of the caked layer on the balance rotor

Specific surface area *	15.6 m ² /g
Bulk density	4800 kg/m ³
SO ₄ ²⁻ **	0.017 %

* Measured by BET method

** Measured by ion exchange chromatography

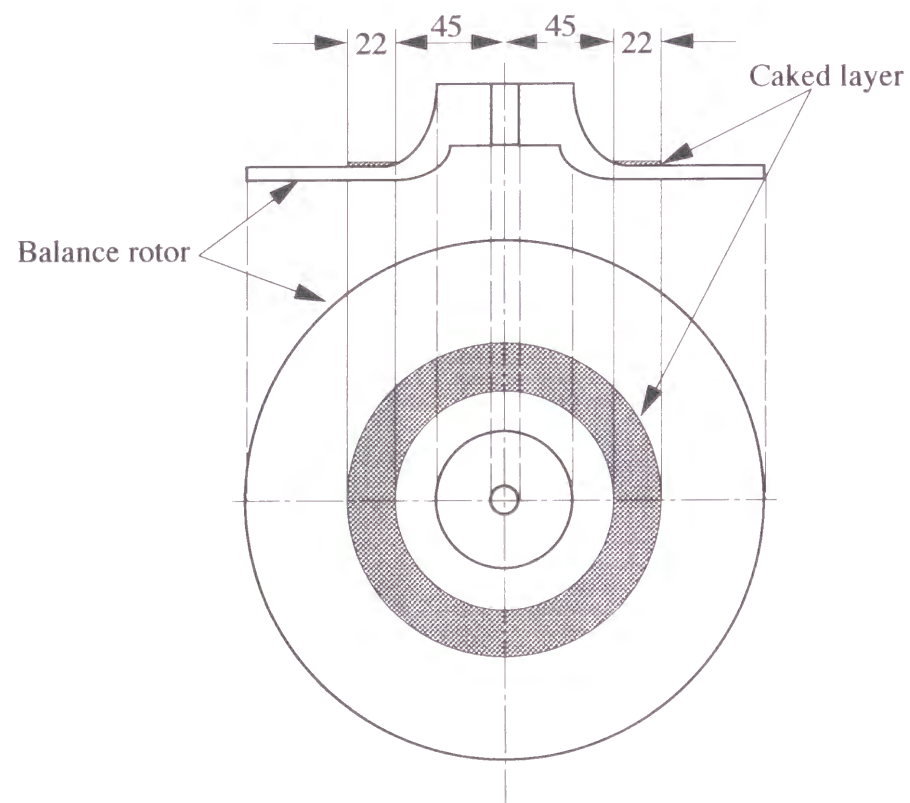


Fig.2.14 Position of the caked layer formed on the balance rotor

Table 2.4 Experimental conditions for size classification

Tested powder		Antimony trioxide
Mass median diameter		5.2 μm
Balance rotor		
Young's modulus	SUS 304	2.0×10^5 MPa
	Silicone	5.7×10^2 MPa
	Polyurethane	6.9×10^2 MPa
Humidity		40 ~ 50 %
Amount of powder feed		50 ~ 5200 kg
Powder feed rate		50 kg/hr
Flow rate		2.6 ~ 6.0 m^3/s
Rotational speed		500 ~ 3000 r.p.m

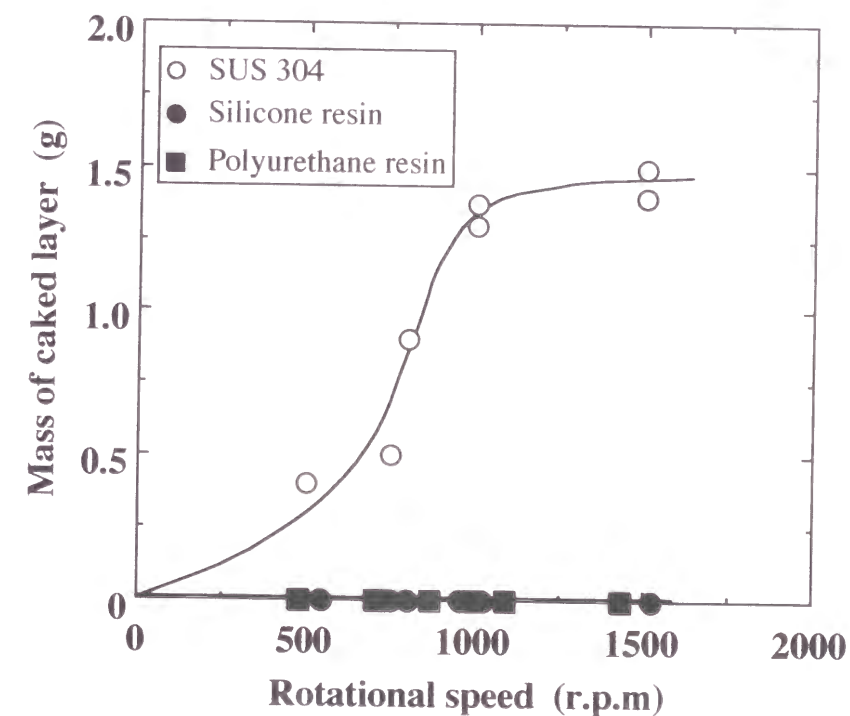
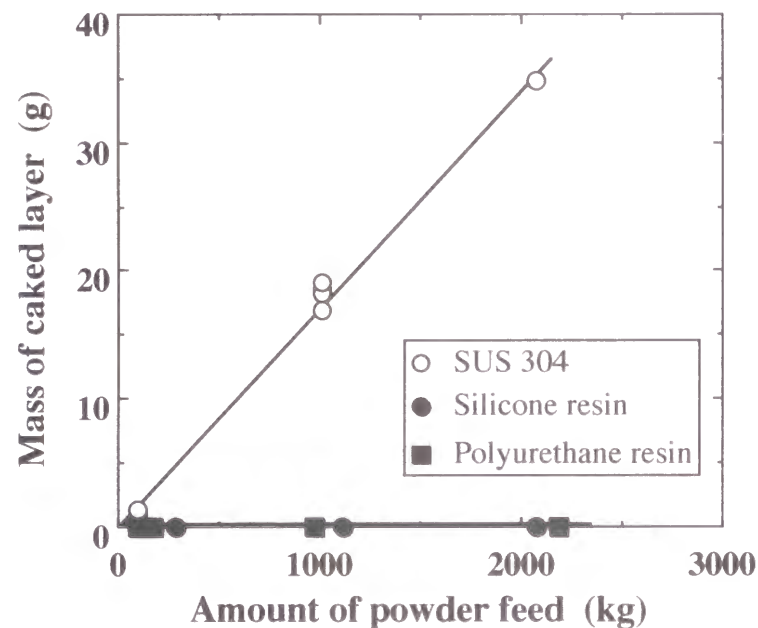
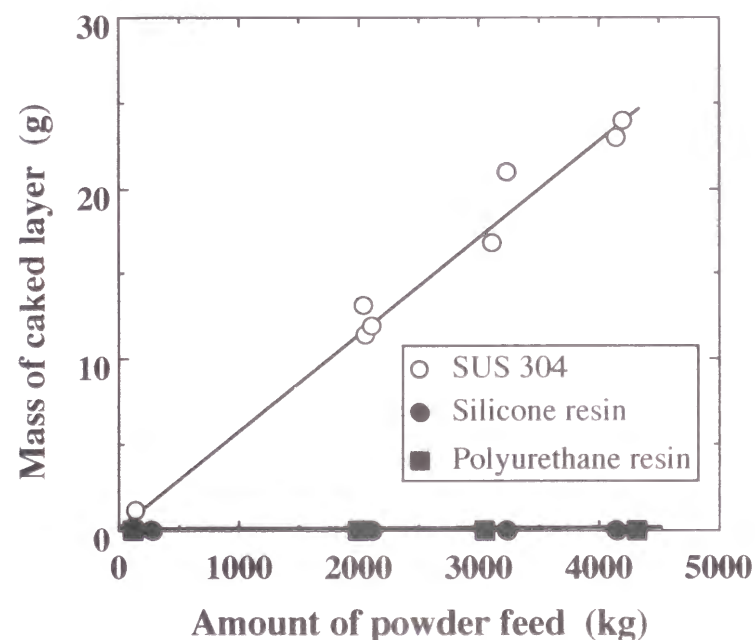


Fig.2.15 Mass of the caked layer on the balance rotor as a function of the number of rotation (Flow rate = 4.0 m^3/s)



a) Flow rate = 4.0 m³/s, Rotational speed = 1000 r.p.m



b) Flow rate = 2.6 m³/s, Rotational speed = 750 r.p.m

Fig.2.16 Mass of the caked layer on the balance rotor as a function of the amount of powder feed

また、この固着層には硫酸成分が濃縮されていることが分かる。この原因については第6章で触れることとする。

そこで、SUS304製のバランスローターにヤング率の小さなシリコーン樹脂（東レダウコーニング製 シーラント SH780）を薄くコーティングしたバランスローター及びウレタン樹脂をコーティングしたバランスローターを作製し、これらを用いて分級操作を行った。尚、操作条件及びローターの機械的物性³⁾は Table 2.4に示したとおりである。

Fig.2.15に100 kgの粉体を分級処理した際にローター上に形成された固着層の質量とローター回転数の関係を示す。SUS304製ローターの場合、回転数が増加するにつれて形成される固着層の質量も増加するのに対し、シリコーン樹脂あるいはポリウレタン樹脂をコーティングしたローター上には全く固着層が形成されないことが分かる。さらに、Fig.2.16に一定操作条件における粉体処理量と形成された固着層の質量の関係を示す。いずれの条件においてもSUS304製のローターを使用した場合、粉体処理量に比例して固着層の質量が増加している。しかし、樹脂コーティングした場合は大量の粉体を処理した場合でも固着層は形成されていない。このことから、ヤング率の小さな材質を機壁に使用することで、固着層の生成を防ぐことが可能であると言える。

2.3 結言

- ① 壁面衝突によって衝突板上に形成される粉体層の中位径変化は、粒子-壁面間衝突時に加えられる荷重の平均値 F_{av} によって評価できる。
- ② 粒子-壁面間衝突時に加えられる荷重の平均値が、あるしきい値を越えると粉体層の中位径は急速に増大する。
- ③ 衝突板上の粉体層の粒度分布形状は「性状変化しなかった

粒子」、「破碎によって生成された小粒子」、「造粒された巨大粒子」それぞれの分布の変化で表すことができる。

- ④ 性状変化しなかった粒子の割合は、壁面材質によらず、最大荷重の平均値 F_{av} に伴い減少する。
- ⑤ 破碎によって生成された小粒子の分布の中位径は、壁面材質ごとに F_{av} によらず一定となり、造粒された巨大粒子の割合は、 F_{av} に伴い増加し、その中位径は一定となる。
- ⑥ 分級機壁材としてヤング率の小さい材料を選択することによって、固着層の形成を抑制できる。

使用記号

C_c : Cunningham's slip correction factor	(-)
D : jet nozzle diameter	(m)
D_p : diameter of particle	(m)
D_{p50} : mass median diameter	(m)
$D_{p50\ i}$: mass median diameter of size component i	(m)
D_{p100} : diameter at 100% partial separation efficiency	(m)
$f(D_p)$: frequency size distribution	(μm^{-1})
F : maximum impaction load on a single particle	(N)
F_{av} : average impaction load on a single particle	(N)
$g_i(D_p)$: frequency size distribution of size component i	(μm^{-1})
$G(D_p)$: approximated frequency size distribution	(μm^{-1})
k_i : fraction of size component i	(%)
m_1 : mass of impacting particle	(kg)
Q_c : clean sheath air flow rate	(m^3/s)
Q_p : aerosol flow rate	(m^3/s)
u_{jet} : air velocity at impactor jet	(m/s)
v : impaction velocity	(m/s)
Y_1 : Young's modulus of particle	(Pa)

Y_2 : Young's modulus of impaction plate	(Pa)
μ : gas viscosity	($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
ν_1 : Poisson's ratio of impacting particle	(-)
ν_2 : Poisson's ratio of impaction plate	(-)
ρ_p : true density of particle	(kg/m^3)
σ_i : geometric standard deviation of size distribution i	(-)
ψ : inertial parameter	(-)

引用文献

- 1) 若林武則, 松崎智昭, 増田弘昭, 福井国博 : 粉体工学会春期研究発表会講演要旨集, 42 (1993)
- 2) 日本化学会編 : "化学便覧基礎編 I 改訂3版", p.503, 519, 525, 丸善 (1984)
- 3) 山田昌治, 松坂修二, 増田弘昭 : 粉体工学会春期研究発表会講演要旨集, 147 (1993)
- 4) H. Masuda, D. Hochrainer and W. Stöber : *J. Aerosol Sci.*, 10, 275 (1979)
- 5) S. P. Timoschenko and N. Goodier (金田潔 訳) : "弾性論", p.423, コロナ社 (1973)
- 6) 山田幸良, 安口正之 : 粉体と工業, 16, 4, 26 (1984)

第3章 壁面衝突による粒子性状変化の 基本的メカニズム

本章では、粒子より変形しにくい壁面に粒子を衝突させた場合の性状変化を検討するために、トリストアリン粒子を壁面に高速衝突させ、壁面上に形成される堆積層の変化及びこの変化に与える各種実験条件の影響を検討する。また、壁面衝突によって粒子の性状が変化する定性的な機構についても言及する。

3.1 実験方法

3.1.1 試料粉体

性状変化に着目した試料粉体は、質量中位径 $5.3\ \mu\text{m}$ の球形トリストアリン（日本油脂製 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3$ ）粒子-Powder Aと $63\ \mu\text{m}$ の球形トリストアリン粒子-Powder Bである。また、比較対照実験用に質量中位径 $58\ \mu\text{m}$ の単分散ガラスビーズ-Powder Cを併せて使用した。これら試料粉体の粒度分布をFig.3.1に、各種物性をTable 3.1にそれぞれ示す。

Powder AとPowder BあるいはPowder AとPowder Cを種々の混合比で混合した試料粉体を調製し、実験に使用した。ここで、混合比 r は混合試料の質量に占めるPowder BあるいはPowder Cの質量割合と定義する。

3.1.2 実験装置及び方法

実験主装置であるインパクター及び実験装置配管は第2章2.1.2節において使用したものと同一である（Figs.2.2, 2.3を参照）。衝突効率を向上させるために導入するシースクリーンエアとエアロゾル流の流量比（ $= Q_c / Q_p$ ）も同一の0.25で一定とした¹⁾。また、インパクター内に設置される衝突板には厚さ $0.15\ \text{mm}$ 、

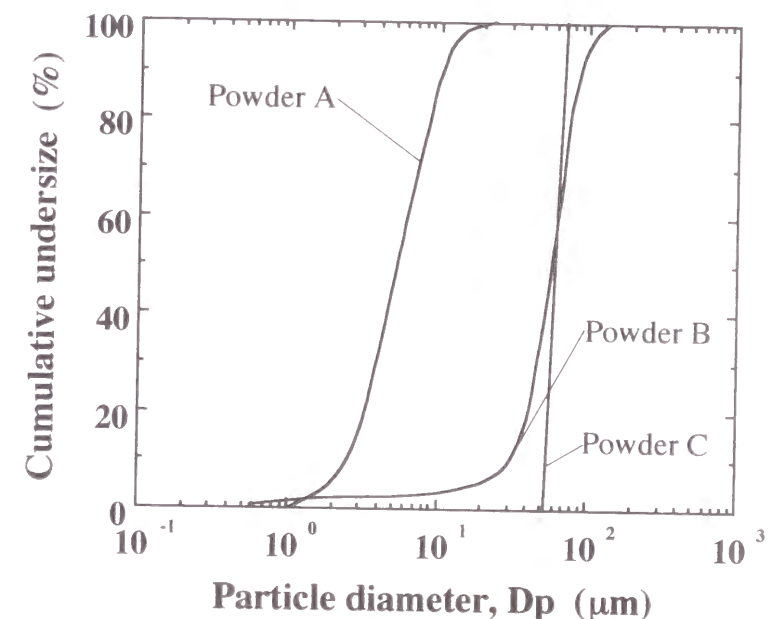


Fig.3.1 Cumulative undersize distribution of tested powder
(Measured by LS-130, Mass basis)

Table 3.1 Properties of tested powder

Tested powders	Tristearin		Glass beads
	Powder A	Powder B	Powder C
MMD, D_{p50} (μm)	5.3	63	58
True density, ρ_p (kg/m^3)	950	950	4200
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	68	68	1000

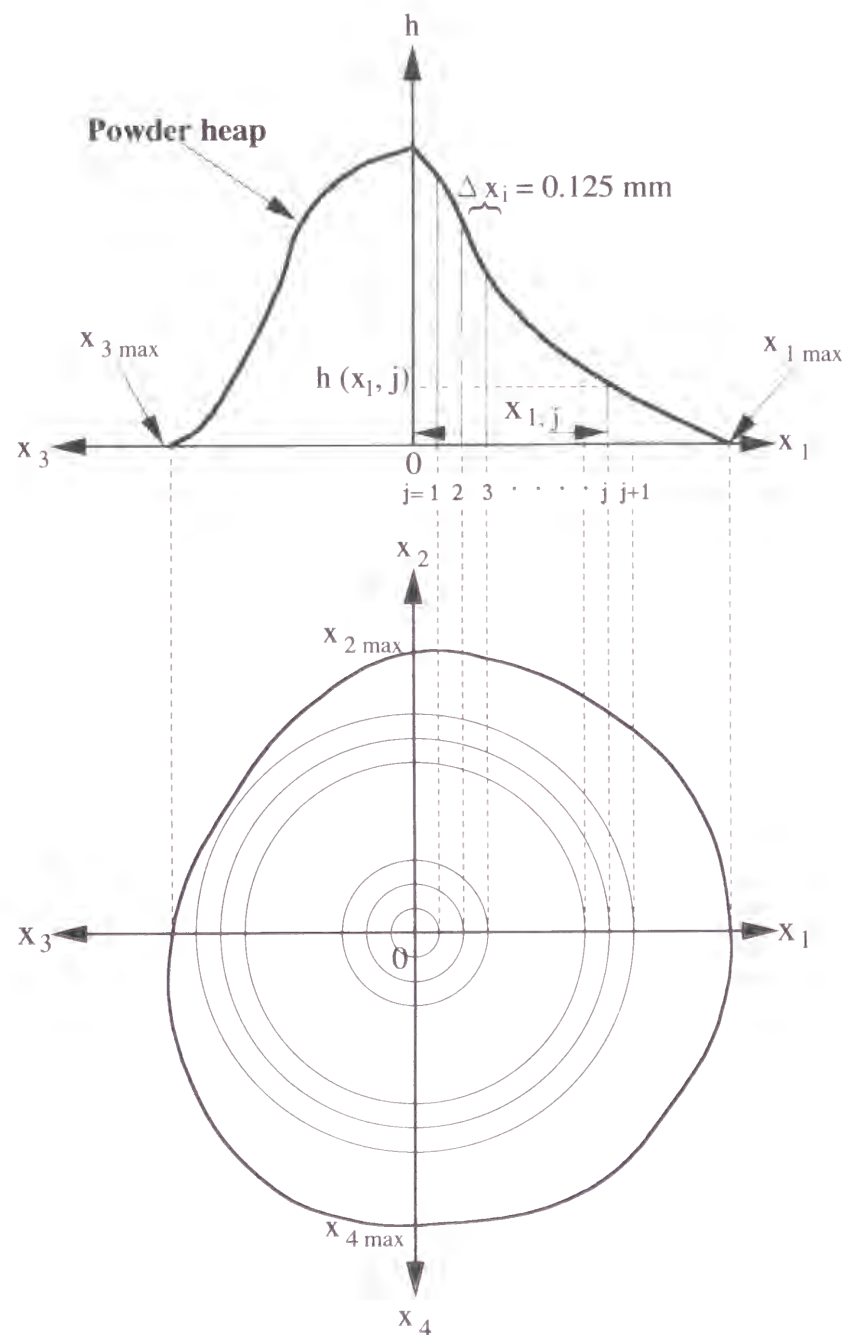


Fig.3.2 Calculation method of powder heap volume

直径15 mmの円形ほう珪酸ガラス板を用いた。混合試料粉体の供給量を0.15 gとし、ジェットノズル部における断面平均気流流速 u_{jet} を35～206 m/s、混合比 r を0～0.9まで変化させて粒子衝突実験を行った。尚、Eq.(2-1)で示した本装置の部分分離効率曲線¹⁾から本実験条件下では100%衝突径 D_{p100} は3.0 μm 以下となり、供給する試料粉体の80%以上は衝突板に衝突することになる。

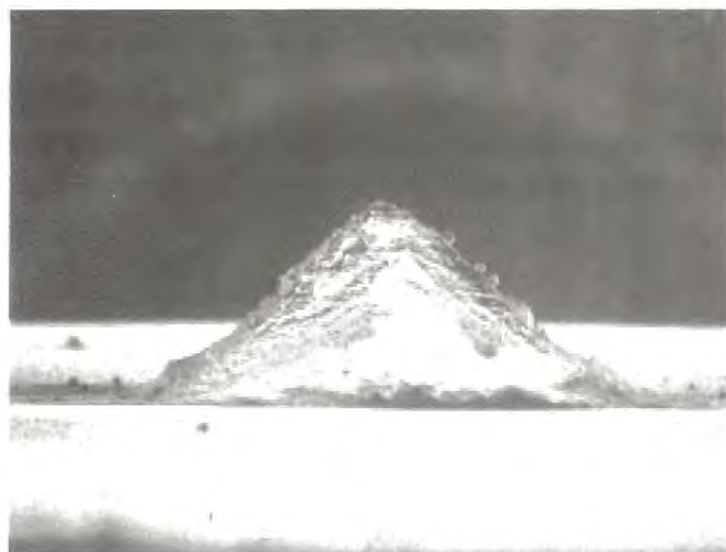
壁面衝突による粒子性状変化は、衝突板上に形成される粒子堆積層の形態、粒度分布、かさ密度及び結晶構造で評価した。堆積層の形態は、走査型電子顕微鏡（日立製 S-510）により観察した。粒度分布の測定は、0.6 wt%中性洗剤水溶液中で堆積層を超音波分散機とスターラーによって3分間攪拌混合後、レーザー散乱回折式粒度分布測定機（日科機製 Coulter LS-130）を用いて行った。

堆積層のかさ密度は、堆積層の重量と体積を計測することによって算出した。堆積層の重量は上皿電子精密天秤（A&D製 HA202M）で測定した。また、体積は光学顕微鏡（オリンパス製 BH2-UMA）の焦点深度を利用し、分解能2 μm で堆積層の高さを4方向に0.125 mm間隔で測定し、Fig.3.2に示すように堆積層頂点を軸とする回転体と見なして次式の積分により求めた。

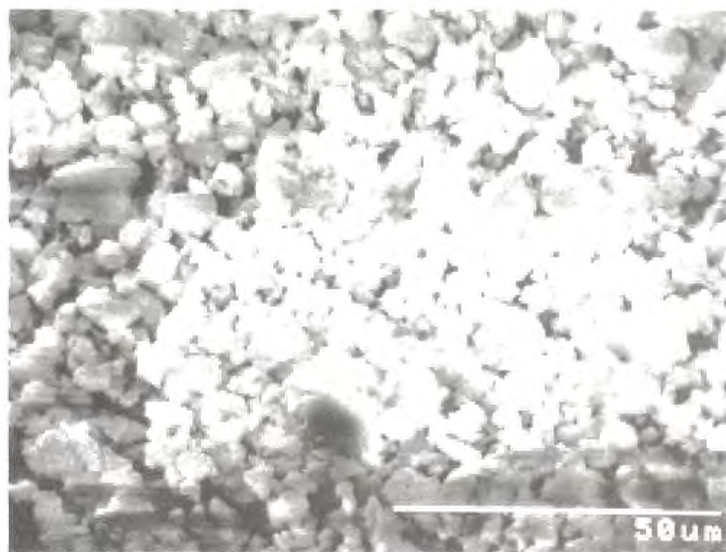
$$V = \sum_{i=1}^4 \int_0^{x_{i \max}} \frac{2\pi x_i h(x_i)}{4} dx_i \cong \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^{\max} \frac{2\pi x_{i,j} h(x_{i,j})}{4} \Delta x_i \quad (3-1)$$

3.2 実験結果及び考察

Fig.3.3にPowder Aのみ（混合比, $r = 0$ ）を $u_{jet} = 130$ m/s で衝突させた時に、衝突板上に形成された堆積層の断面のSEM写真を示す。堆積層はほぼ円錐形であり²⁾、供給した一次粒子の粒径とほぼ等しい粒子によって構成された密な粒子充填層となっていることが分かる。Powder Aのみを供給して実験を行った場



(a) $\times 40$



(b) $\times 1000$

Fig.3.3 Vertical sectional view of the adhered heap
(Powder A, Mixing ratio = 0, $u_{jet} = 130$ m/s)

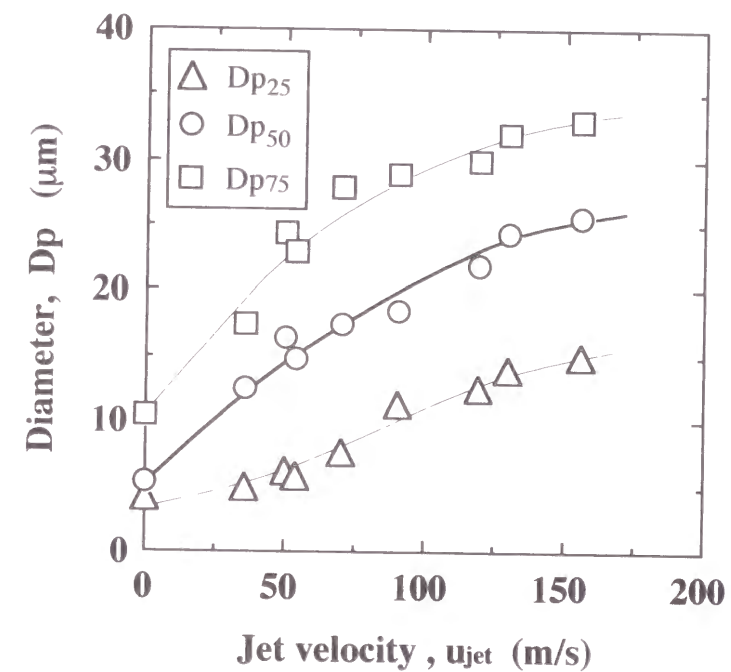


Fig.3.4 Diameters of particles consisting the powder
heap as a function of the impaction velocity
(Powder A)

合、ジェット流速によらず、すべて同様な粒子充填層が形成されていた。

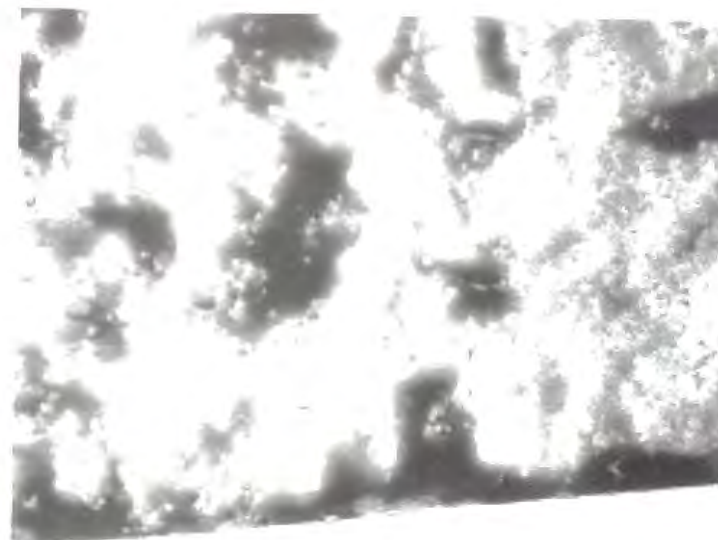
粒子充填層を構成している粒子の積算ふるい下分布における25, 50, 75%径とジェット流速の関係をFig.3.4に示す。Fig.3.3のSEM写真からは充填層を構成する粒子の径はジェット流速によらず、ほぼ一定であったにもかかわらず、粒度分布測定機で計測された各粒子径はジェット流速の増加に伴い、すべて増加し、その分布幅も広がっている。このことから、ジェット流速の増加にしたがって、充填層を構成している粒子の形態が変化し、その粒径が増大するのではなく、本測定機の分散力では十分に液中分散できないほど強く凝集した凝集粒子が増加したと考えられる。

Figs.3.5, 3.6に、Powder AとPowder Bを混合比0.67、0.9で調製した混合試料を $u_{jet} = 130 \text{ m/s}$ で衝突させた時に形成された堆積層の断面のSEM写真を示す。Powder Aのみを衝突させた場合には、Fig.3.3に示したように粒子形状をとどめた密な粒子充填層が形成されていたのに対し、混合比0.67の混合試料の場合、一部に粒子形状を残す箇所と全くその形状をとどめない箇所が混在する固着層となっている。さらに、粒子形状を残す箇所を構成している粒子の粒径はPowder Aの中位径よりも、かなり小さく、混合したPowder Bの粒径に相当するような大きな粒子は全く見られなかった。また、混合比0.9の混合試料では、堆積層すべてが粒子形状をとどめていない固着層となっていることが分かる。尚、3.1.2節で述べた方法によってこれら固着層を液中分散することはできなかった。つまり、Powder Aに粒径の大きなPowder Bを混合することによって衝突板上の堆積層は粒子充填層から粒子の形態が完全に消失した固着層へと変化したことになる。また、混合比が大きく、粒径の大きな粒子の割合が高いほど、堆積層の固着層への変化（堆積層の緻密化）は促進されると言える。すなわち、粒径の大きなPowder Bには衝突によって粒子形態を変化させる働きがあると考えられる。

そこで、Powder Bの代わりに中位径がほぼ等しいガラスビー

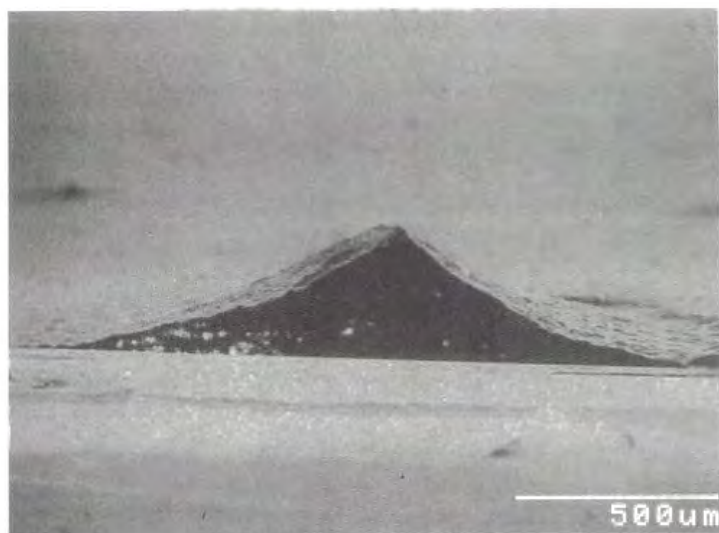


(a) $\times 80$

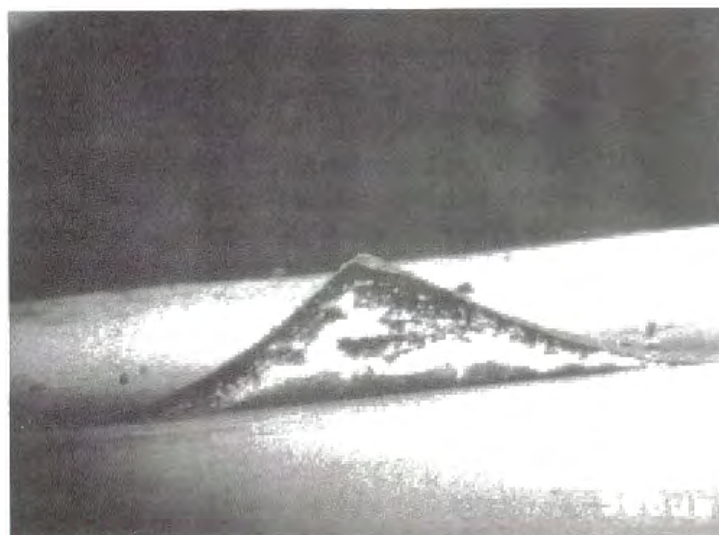


(b) $\times 400$

Fig.3.5 Vertical sectional view of the adhered heap (mixture of Powder A with Powder B, Mixing ratio = 0.67, $u_{jet} = 130 \text{ m/s}$)



**Fig.3.6 Vertical sectional view of the adhered heap
(mixture of Powder A with Powder B,
Mixing ratio = 0.9, $u_{jet} = 130$ m/s, $\times 80$)**



**Fig.3.7 Vertical sectional view of the adhered heap
(mixture of Powder A with Powder C,
Mixing ratio = 0.8, $u_{jet} = 130$ m/s, $\times 80$)**

ズを混合した試料を用いて対照実験を行った。Powder Aとガラスビーズ・Powder Cを混合比0.8で調製した混合試料粉体を $u_{jet} = 130$ m/sで衝突させた場合に形成された堆積層の断面のSEM写真Fig.3.7にを示す。Figs.3.5, 3.6に示したようなPowder AとPowder Bを混合した試料を用いた場合と同様に、粒子形状をとどめていない固着層が形成されており、衝突によって性状が変化しないガラスビーズもPowder Bと同様に堆積層を緻密化させる働きを有していることが分かる。尚、この固着層中にはガラスビーズは混入していなかった。このことから、堆積層の緻密化、固着層の形成は壁面に衝突させる試料の粒度分布によって異なり、試料中に含まれる大粒径の粒子が持つ衝突時の慣性力や衝撃力に依存していると考えられる。

このような堆積層の緻密化を、そのかさ密度変化に基づいて評価する。Powder AとPowder Bを混合した試料粉体を $u_{jet} = 119$ m/sで衝突させた場合の混合比 r と堆積層のかさ密度 ρ_b の関係をFig.3.8に示す。混合比が増加するにつれて、堆積層のかさ密度が単調に増加していることから、Powder Bの割合が高く、粒径の大きな粒子の割合が多くなるにつれて、固着層の生成、すなわち堆積層の緻密化は促進されと言える。

Fig.3.9にPowder AとPowder Bの混合比を0.5で一定とした時のジェット流速と堆積層のかさ密度の関係を示す。ジェット流速が増加するにつれて、堆積層のかさ密度も増加していることが分かる。したがって、以上より、壁面衝突による粒子堆積層のかさ密度変化は、衝突させる試料粉体の粒度分布とジェット流速に依存することが分かる。

次に、Fig.3.10にPowder AとPowder Bの混合比と形成される堆積層の質量の関係を示す。混合比の増加に伴い堆積層の質量は減少していることが分かる。つまり、粒径の小さい粒子の導入量が減少すると、形成される堆積層の質量は減少することになる。よって、衝突板上に堆積して性状変化する粒子は、比較的粒径の小さな粒子であると考えられる。このことはガラスビーズを用いた対照実験において堆積層中にガラスビー

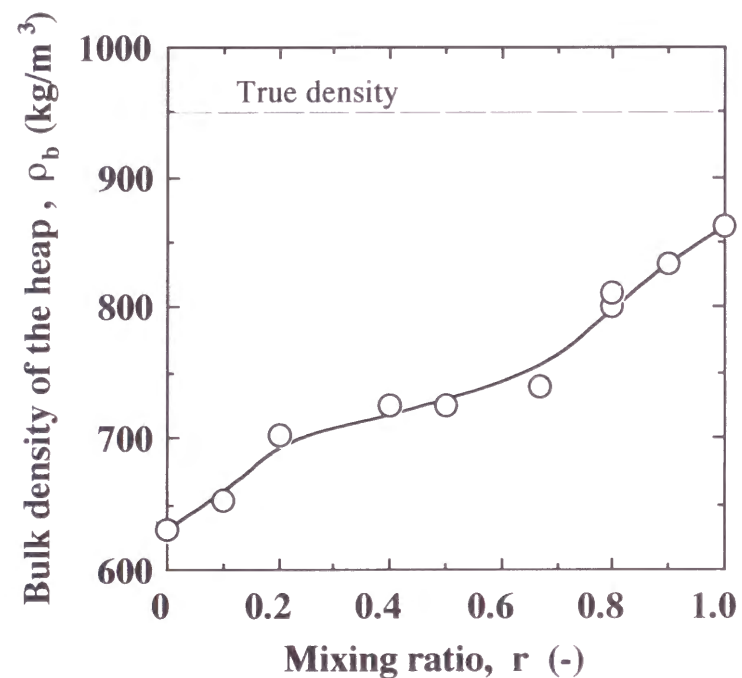


Fig. 3.8 Bulk density of the heap as a function of the mixing ratio for the mixture of Powders A and B (Jet velocity = 119 m/s)

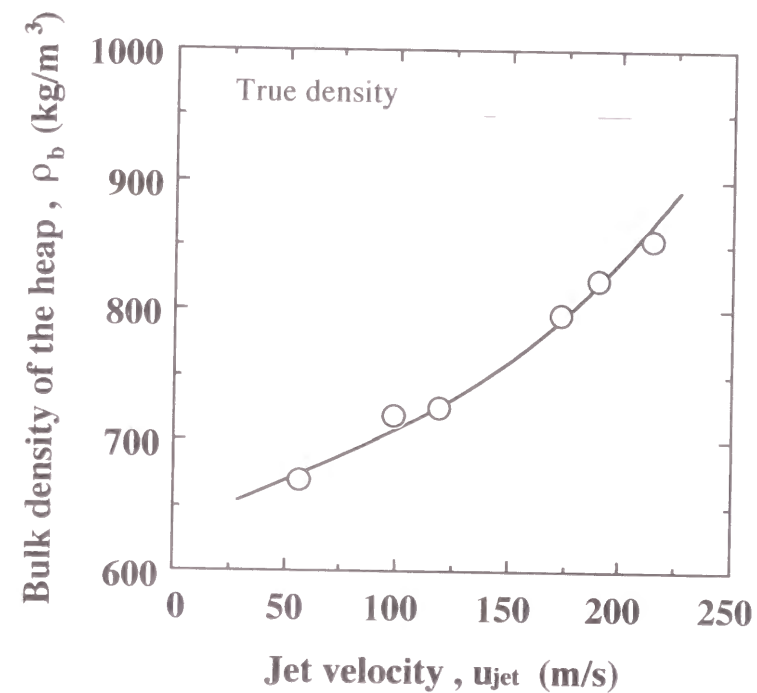


Fig.3.9 Bulk density of the heap as a function of the jet velocity for the mixture of Powder A with Powder B (Mixing ratio = 0.5)

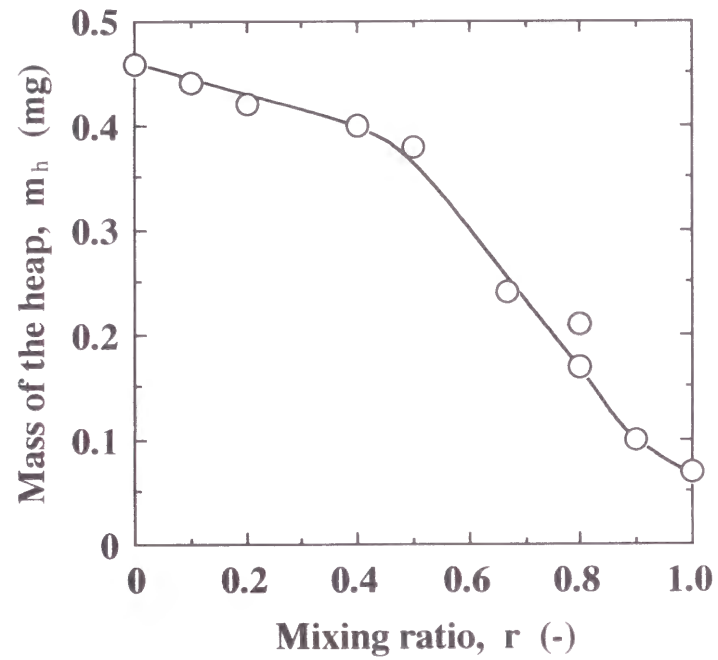


Fig. 3.10 Mass of the heap as a function of the mixing ratio for the mixture of Powders A and B (Jet velocity = 119 m/s)

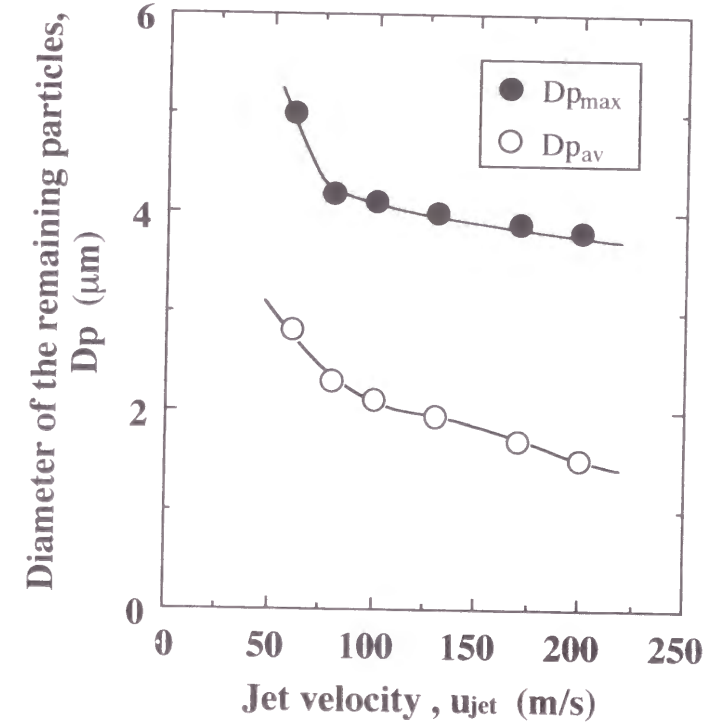


Fig.3.11 Diameter of particles remaining on the plate as a function of the jet velocity (Powder B)

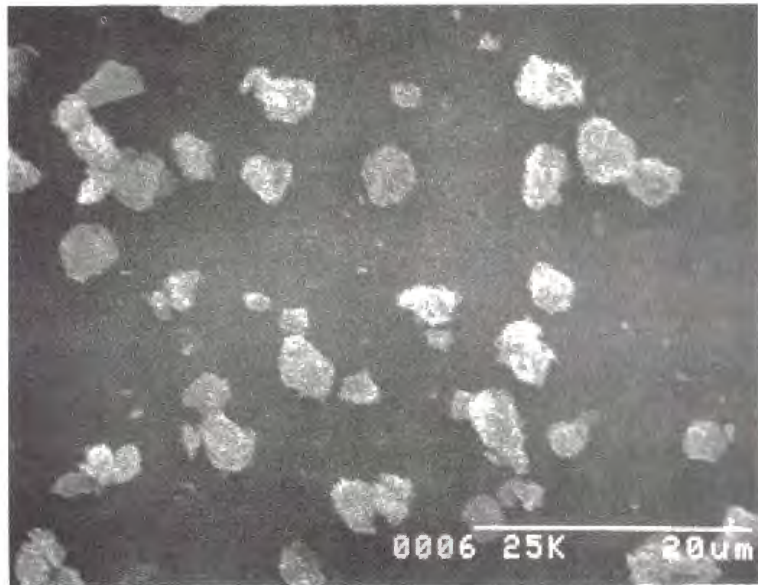


Fig.3.12 Particle monolayer on the impactation plate
(Powder B, $u_{jet} = 196 \text{ m/s}$)

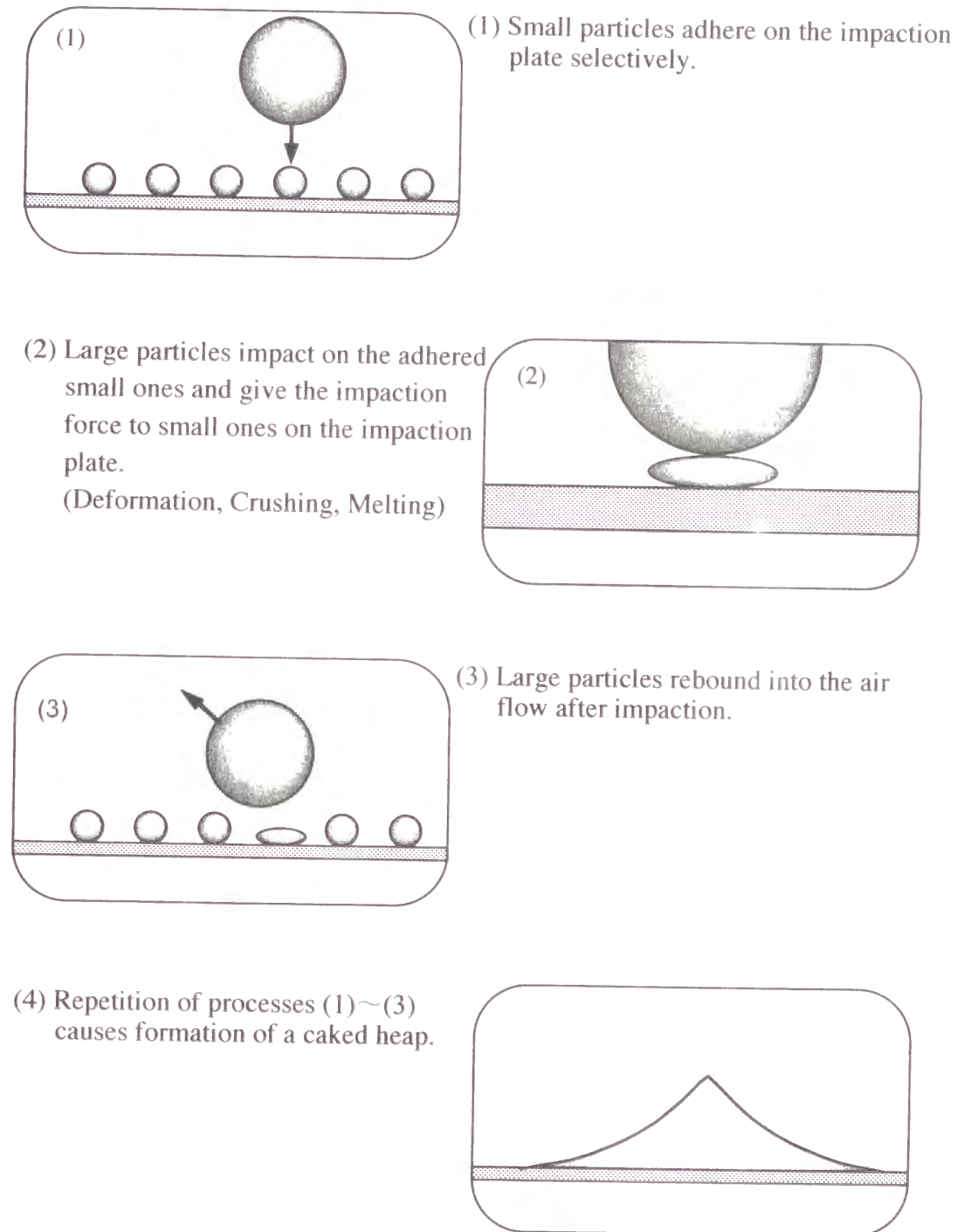


Fig.3.13 Qualitative model of caked heap formation

ズが含まれていなかったことから予想しうる。

そこで、衝突板上の堆積層が単一層となるように極微量量の Powder B をインパクトに供給し、衝突板上に堆積しうる粒子の粒径を SEM によって計測した。衝突板上に堆積した粒子の最大径 D_{pmax} 及び平均径 D_{pav} とジェット速度の関係を Fig.3.11 に示す。これより、本実験条件下では衝突板上に堆積しうる粒子は $4.8 \mu m$ 以下の粒子であり、また、ジェット流速が増加するにしたがって、最大径、平均径共に減少することが分かる。さらに、Fig.3.12 に示すように単一層では、大きな粒子形態の変化は見られず、固着層は形成されないことも SEM によって確認された。

以上の結果から衝突板上の固着層の形成の定性的機構として Fig.3.13 に示すようなモデルが考えられる。すなわち、衝突板上に衝突した試料粉体中の粒径が比較的小さな粒子は、付着力と気流からの抵抗力の相互作用^{3, 4)}によって選択的に堆積する。一方、粒径が比較的大きな粒子は衝突後、堆積することなく反発あるいは再飛散する。このような大粒子が衝突板上に付着している小粒子に衝突した時に加えられる力によって、小粒子の変形・破壊・溶融などを生じる。このような過程が繰り返され、固着層の形成が進行すると予想される。

3.3 結言

トリステアリン粒子を高速で壁面に衝突させる実験を行い、壁面上に形成された堆積層について検討した結果、以下のような知見を得た。

- ① 壁面衝突時に壁面上に形成される堆積層は密な粒子充填層と粒子形状をとどめない固着層に大別される。
- ② ジェット流速が増加するにつれて、粒子充填層を構成する凝集粒子の割合が高くなる。

- ③ 堆積層の緻密化は以下のような過程を経て生じる；壁面に衝突した粒子の内、比較的粒径が小さな粒子のみが壁面に付着・堆積し、そこに粒径の大きな粒子が衝突して加えられた力によって、壁面上の小粒子の性状が変化し、固着層が形成される。
- ④ 壁面衝突時に形成される堆積層のかさ密度は、供給する粉体の粒度分布に依存し、また、ジェット流速の増加に伴い、増大する。

使用記号

D_p : diameter of particle	(μm)
D_{p25} : 25% diameter of cumulative undersize distribution (mass basis)	(μm)
D_{p50} : mass median diameter	(μm)
D_{p75} : 75% diameter of cumulative undersize distribution (mass basis)	(μm)
D_{p100} : diameter at 100% partial separation efficiency	(μm)
D_{pav} : average diameter remaining on the impaction plate	(μm)
D_{pmax} : maximum diameter remaining on the impaction plate	(μm)
$h(x)$: height of the heap at x	(m)
m_h : mass of the heap on the impaction plate	(kg)
Q_c : clean sheath air flow rate	(m^3/s)
Q_p : aerosol flow rate	(m^3/s)
r : mixing ratio of fed powder	(-)
u_{jet} : air velocity at impactor jet	(m/s)
V : volume of the powder heap	(m^3)
x_i : radius of the heap for i direction	(m)
$x_{i max}$: maximum radius of the heap for i direction	(m)

ρ_b : bulk density of the heap (kg/m³)
 ρ_p : true density of particle (kg/m³)

引用文献

- 1) H. Masuda, D. Hochrainer and W. Stober : *J. Aerosol Sci.*, 10, 275 (1979)
- 2) 湯晋一, 井伊谷鋼一 : *化学工学*, 33, 1265 (1969)
- 3) D. A. Braaten, U. K. T. Paw and R. H. Shaw : *J. Aerosol Sci.*, 21, 613 (1990)
- 4) S. Matsusaka and H. Masuda : *Aerosol Sci. Technol.*, 24, 69 (1996)

第4章 壁面衝突による粒子性状変化の定量的評価

本章では、インパクター内における粒子挙動を数値計算によって求める。さらに、この数値計算結果を利用し、第3章で示した壁面衝突に起因する粒子性状変化の定性的機構の定式化を行い、これを定量的に評価する手法を提案する。

4.1 インパクター内の粒子挙動

4.1.1 数値計算法

計算領域はFig.4.1中の斜線部とした。インパクター内の流れを定常非圧縮性軸対称流と見なし、乱流モデルとして標準 $k-\epsilon$ モデル¹⁾を用いた。Fig.4.2に示すように、計算格子は非等間隔とし、隣接する格子点間隔の比は1.2とした。また、少なくとも格子点が境界層内に1点は存在するように設定し、 $r \times z = 76 \times 97$ の格子とした。

円柱座標 (r, z) における連続の式、運動方程式、及び乱流量 (k, ϵ) の輸送方程式は、それぞれEqs.(4-1)~(4-6)で表すことができる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r U_r) + \frac{\partial U_z}{\partial z} = 0 \quad (4-1)$$

$$U_r \frac{\partial U_r}{\partial r} + U_z \frac{\partial U_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{2}{3} \frac{\partial k}{\partial r} + (v + v_T) \\ \times \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r U_r) \right) + \frac{\partial^2 U_r}{\partial z^2} \right] + v_T \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r U_r) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right] \quad (4-2)$$

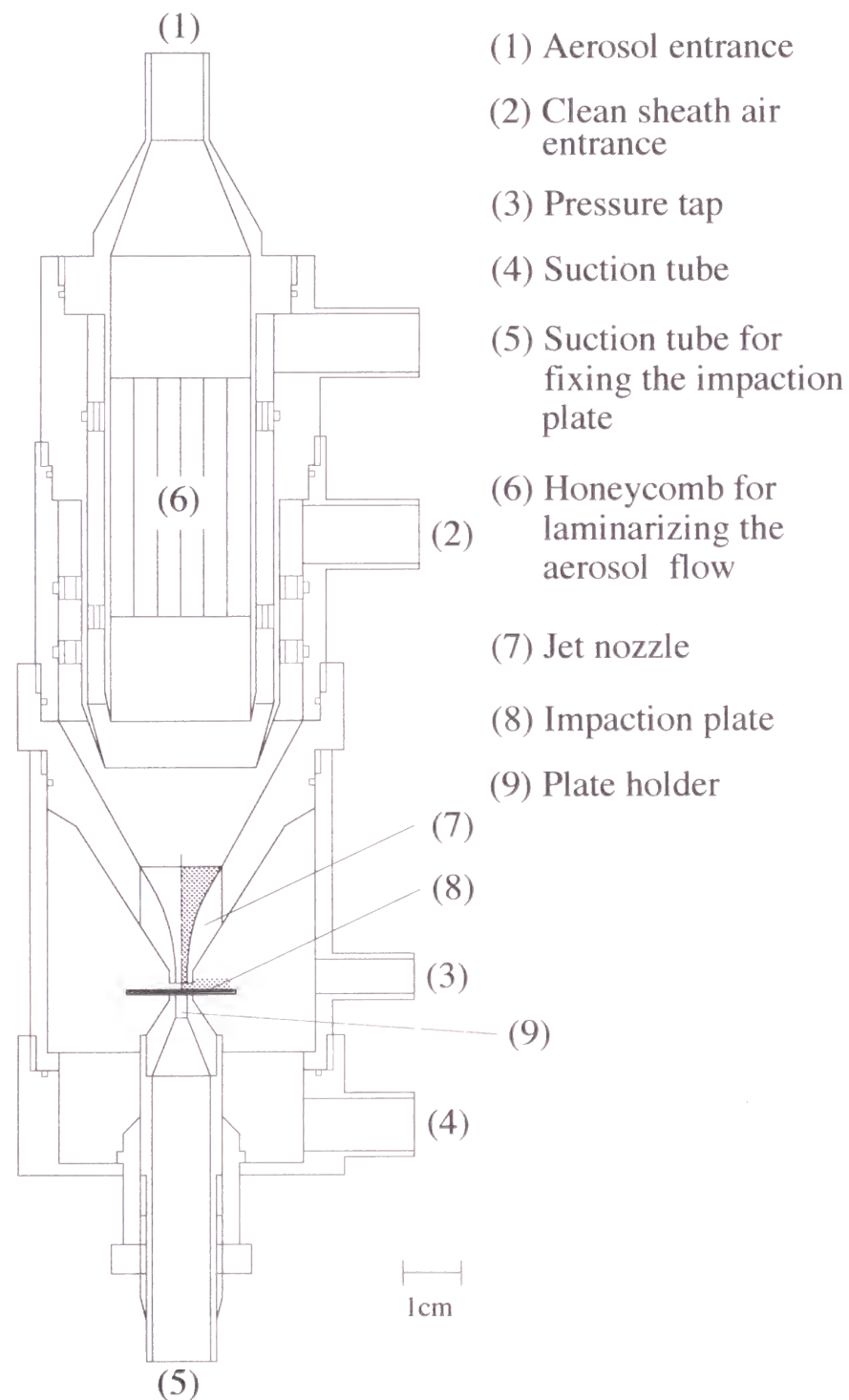


Fig.4.1 Calculated region in the impactor

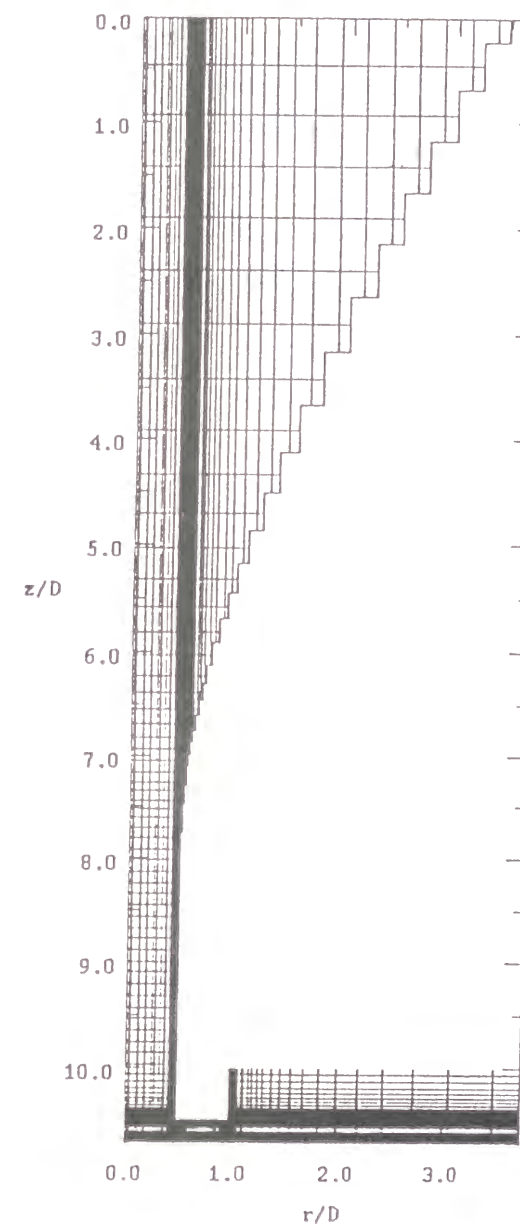


Fig.4.2 Coordinate system and grid shape in numerical calculation

$$U_r \frac{\partial U_z}{\partial r} + U_z \frac{\partial U_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{\partial k}{\partial z} + (\nu + \nu_T) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \right] + \nu_T \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U_r}{\partial z} \right) + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \right] + g \quad (4-3)$$

$$U_r \frac{\partial k}{\partial r} + U_z \frac{\partial k}{\partial z} = G - \varepsilon + \left(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_k} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial k}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 k}{\partial z^2} \right] \quad (4-4)$$

$$U_r \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + U_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = C_1 \frac{\varepsilon G}{k} - C_2 \frac{\varepsilon^2}{k} + \left(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial z^2} \right] \quad (4-5)$$

$$G = \nu_T \left[2 \left\{ \left(\frac{\partial U_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial U_z}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{U_r}{r} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial r} \right)^2 \right] \quad (4-6)$$

$$\nu_T = \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \quad (4-7)$$

Eq.(4-1)は連続の式であり、Eqs.(4-2), (4-3)は、Navier-Stokes式にレイノルズ平均を施し、Eq.(4-7)で与えられる乱流粘性を代入したものである。また、Eqs.(4-4), (4-5)は、それぞれ、乱流エネルギー、乱流エネルギー散逸の輸送方程式である。ここで、 U_r , U_z は各々 r , z 方向の時間平均流速、 P は時間平均圧力、 ρ は流体密度、 ν は動粘度、 ν_T は乱流動粘度、 k は乱流エネルギー、 ε は乱流エネルギー散逸、 G は k の生成項、 g は重力加速度を示す。尚、モデリング定数は、 $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$, $C_1 = 1.44$, $C_2 = 1.92$, $C_\mu = 0.09$ とした²⁾。

標準 k - ε モデルを、そのまま壁近傍に適用することはできないので、境界条件として対数領域 ($y^+ > 11.5$) ではEqs. (4-8)~(4-10)の円管内乱流の壁関数を、粘性底層 ($y^+ < 11.5$) ではEq. (4-8)の代わりにEq. (4-11)を与えた²⁾。

$$U^+ = \frac{U}{U_\tau} = \frac{1}{\kappa} \ln(E y^+) \quad (4-8)$$

$$k = U_\tau^2 / \sqrt{C_\mu} \quad (4-9)$$

$$\varepsilon = \frac{U_\tau^3}{\kappa y} \quad (4-10)$$

$$U^+ = y^+ \quad (4-11)$$

ここで、 $y^+ = U_\tau y / \nu$, $U_\tau = (\tau_w / \rho)^{1/2}$ であり、 $\kappa = 0.41$, $E = 9.0$ を用いた²⁾。尚、 y は壁からの距離を表す。

さらに、淀み点近傍では、上記の壁関数は成立しないので、Eq.(4-12)の淀み点流れの速度分布を境界条件として、淀み点近傍の1格子点にのみ与えた。

$$\frac{\partial U_r}{\partial r} = -\frac{1}{2} \frac{\partial U_z}{\partial z} \quad (4-12)$$

これらの式を有限体積法により離散化したものを連立し、SIMPLE法³⁾によりインパクター内の流れ場を求めた。尚、対流項と拡散項の離散化にはべき乗法を使用した (Appendix Bを参照)。

粒子軌跡は、粒子の存在が気流に影響を与えないものとして求めた。また、粒子は球形であるとした。Eqs.(4-13), (4-14)に粒子の並進運動方程式を示す。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{dV_r}{dt} = -\frac{\pi}{8} \frac{D_p^2 \rho}{C_c} |\mathbf{V} - \mathbf{U}| \times \left[C_d (V_r - U_r) - C_L \frac{(V_z - U_z) \left\{ \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right\}}{\left| \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right|} \right] \quad (4-13)$$

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{dV_z}{dt} = -\frac{\pi}{8} \frac{D_p^2 \rho}{C_c} |\mathbf{V} - \mathbf{U}| \times \left[C_d (V_z - U_z) + C_L \frac{(V_r - U_r) \left\{ \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right\}}{\left| \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right|} \right] + \frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho) g \quad (4-14)$$

ここで、 D_p は粒子径、 ρ_p は粒子密度、 V_r , V_z は各々 r , z 方向の粒

子速度、 t は時間、 V は粒子の速度ベクトル、 U は流体の速度ベクトルである。また、 ω は粒子の回転角速度であり、 rz 平面での回転を考慮している。

抵抗係数 C_d はEq.(4-15)で示されるSchiller&Naumannの実験式⁴⁾を、揚力係数 C_L はEq.(4-16)で与えられるOseen近似に基づいたRubinow&Kellerによる理論解⁵⁾を用いた。また、カニングガムの補正係数 C_c はKennardの実験式⁶⁾Eq.(4-17)を使用した。

$$C_d = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) \quad (Re_p < 800)$$

$$C_d = 0.44 \quad (Re_p > 800) \quad (4-15)$$

$$C_L = 2 \frac{\frac{Dp}{2} \left| \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right|}{|V - U|} \quad (4-16)$$

$$C_c = 1 + \left[2.46 + 0.82 \exp \left(-\frac{0.44 Dp}{\lambda} \right) \right] \frac{\lambda}{Dp} \quad (4-17)$$

また、粒子の回転運動に対する方程式はEq.(4-18)で与えられる。

$$I \frac{d\omega}{dt} = -C_\omega \frac{Dp^5 \rho}{64} \left| \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right| \left(\omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right) \quad (4-18)$$

ここで、 I は粒子の慣性モーメントを表す。また、静止流体中で一定の角速度で回転する球に働くトルクから、係数 C_ω はEq.(4-19)⁷⁾, (4-20)⁸⁾で与えられる。

$$C_\omega = 16\pi / Re_\omega \quad (Re_\omega < 1)$$

$$C_\omega = 16\pi / Re_\omega + 16\pi Re_\omega / 1200 \quad (1 < Re_\omega < 10) \quad (4-19)$$

$$C_\omega = 5.32 / Re_\omega^{0.5} + 37.2 / Re_\omega \quad (10 < Re_\omega < 20)$$

$$C_\omega = 6.44 / Re_\omega^{0.5} + 32.2 / Re_\omega \quad (20 < Re_\omega < 50)$$

$$C_\omega = 6.45 / Re_\omega^{0.5} + 32.1 / Re_\omega \quad (50 < Re_\omega < 100) \quad (4-20)$$

尚、 Re_ω はEq.(4-21)によって定義される。

$$Re_\omega = \frac{Dp^2 \left| \omega - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \right|}{4\nu} \quad (4-21)$$

上記の並進及び回転の運動方程式をステップ幅自動調整型のRunge-Kutta-Fehlberg法⁹⁾によって逐次計算を行い、粒子軌跡を算出し、粒子が壁面に衝突するときの衝突角度、衝突速度を求めた。

流れ及び粒子軌跡の数値計算は、 $Re = 1060 \sim 10700$ 、 $\psi^{1/2} = 0.33 \sim 2.47$ の範囲で行った。

4.1.2 数値計算結果

粒子が衝突板に衝突・捕捉される領域は、慣性パラメータ ψ

($= \frac{\rho_p u_{jet}}{18 \mu D} Dp^2$) によって異なる同心円で表される。その半径、すなわち、中心軸から最も離れて捕捉された粒子の位置を慣性パラメータ ψ の $1/2$ 乗に対してプロットしたものをFig.4.3に示す。なお、Fig.4.3中の実験値は粒径 $11.9 \mu m$ 、 $6.4 \mu m$ 、 $2.84 \mu m$ の単分散球形ラテックス標準粒子 (Styrene/Divinylbenzene) を用いて、衝突領域を実測した結果である (方法はAppendix Cを参照)。 $\psi^{1/2}$ の値が増加するにつれて、計算結果、実験結果共に衝突板上に粒子が衝突する領域は狭くなることが分かる。また、 $\psi^{1/2}$ の値が大きい場合、計算値の衝突領域の方が実験結果よりも幾分小さくなっている。これは、計算領域の入口境界の壁近傍から流入する粒子が、数値計算ではノズル壁面に衝突するためである。しかし、計算値と実験値はほぼ一致しており、数値計算の妥当性が確認できる (Appendix Dを参照)。

粒子が衝突板に衝突する直前の衝突速度 v を数値計算によって算出した結果をFig.4.4に示す。 $\psi^{1/2}$ の値が増加するにしたがって、衝突速度はジェットの流れに漸近することが分かる。また、 $\psi^{1/2}$ の値が小さい場合のみ衝突速度は最大値を持つ分布形状となっている。これは、 ψ が比較的大きくなると速度の最大値を示す前に衝突領域の外縁に到達してしまうためである。次に、

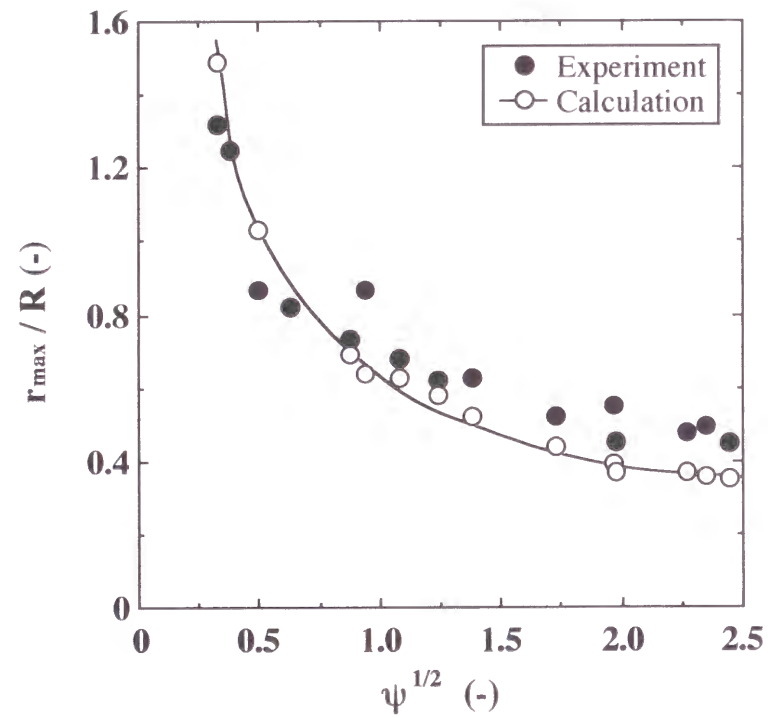


Fig.4.3 Relationship between the inertial parameter and the radius of particle-impacted region

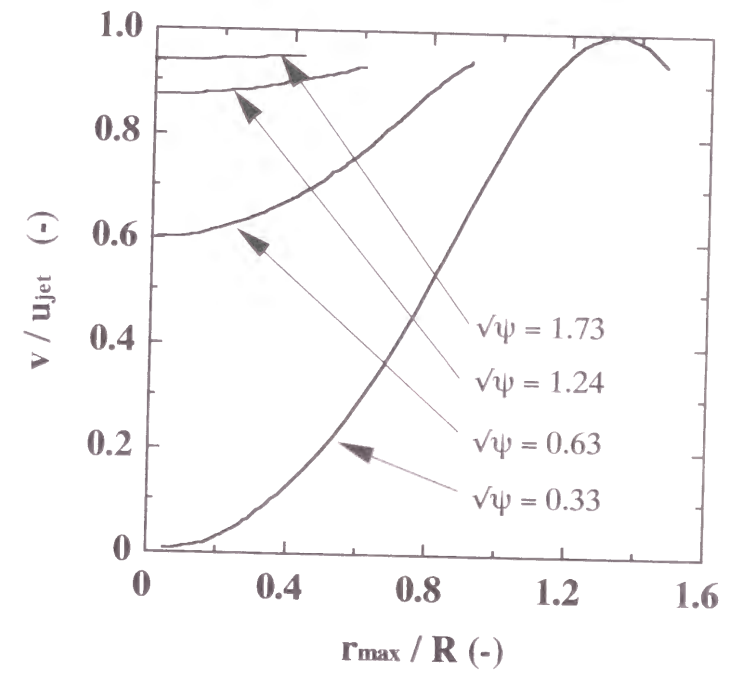


Fig.4.4 Calculated impact velocity as a function of radial position of impact plate

衝突角度 θ を数値計算によって求めた結果をFig.4.5に示す。 $\psi^{1/2}$ の値が増加するにしたがって、衝突角度は 90° に漸近している。同一の $\psi^{1/2}$ の値で比較すると、中心軸付近では、粒子はほぼ垂直に衝突するが、その速度は比較的小さくなっている。それに対し、中心軸から離れた位置に衝突する粒子ほど、低角度で衝突し、その速度も大きくなっている。

これらの結果を用いて、次節以降で使用する衝突速度の垂直方向成分の平均値 v_n を次のように定義する。

$$v_n = \frac{\int_0^{r_{\max}} (v \cos \theta) 2\pi r dr}{\int_0^{r_{\max}} 2\pi r dr} \quad (4-22)$$

Fig.4.6に $\psi^{1/2}$ と v_n の関係を示す。 $\psi^{1/2}$ の値が増加するにしたがって、 v_n は増加しジェット部での気流流速 u_{jet} に漸近している。

Fig.4.7に衝突直前の粒子回転角速度を示す。 $\psi^{1/2}$ の値が大きくなるにつれて、粒子の回転角速度は小さくなり、回転することなく壁面に衝突することが分かる。また、いずれの計算条件においても、衝突直前の粒子の回転方向は同一であり、この回転方向は衝突する粒子の壁面における摩擦応力を弱めることになる。

4.2 壁面衝突時の粒子性状変化機構の定式化

4.2.1 定性的機構の定式化

第3章で明らかとなった壁面衝突時の微粒子性状変化（堆積層の緻密化）の定性的な機構を弾性論に基づく2粒子衝突モデルを用いて定式化する。

Fig.4.8に示すように、壁面上に付着する粒径 D_{p2} の粒子に質

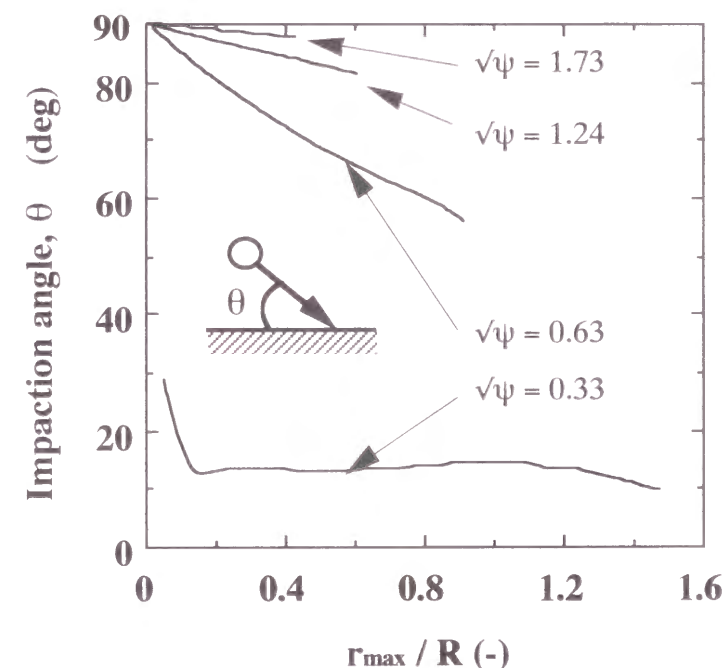


Fig.4.5 Calculated impact angle as a function of radial position of impact plate

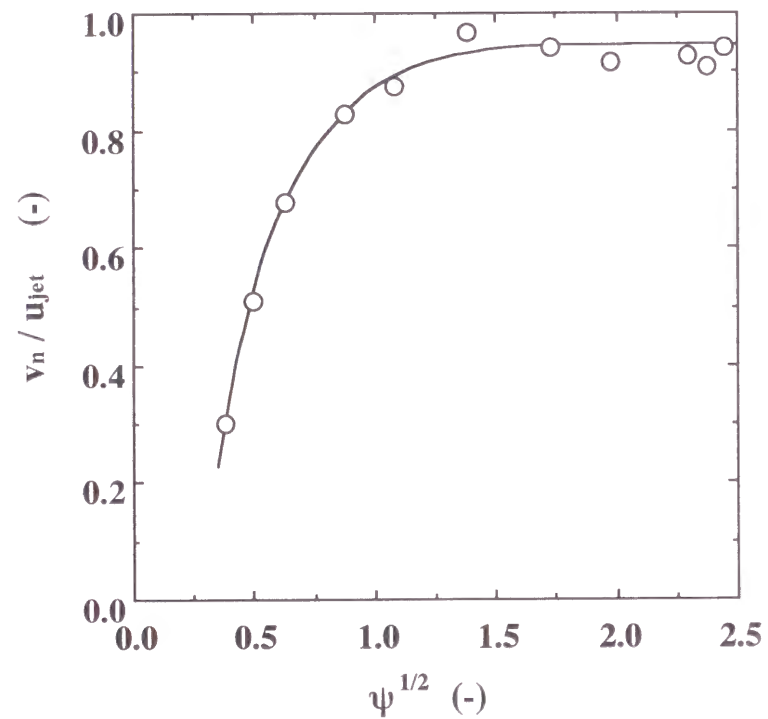


Fig.4.6 Relationship between the inertial parameter and the averaged normal impact velocity

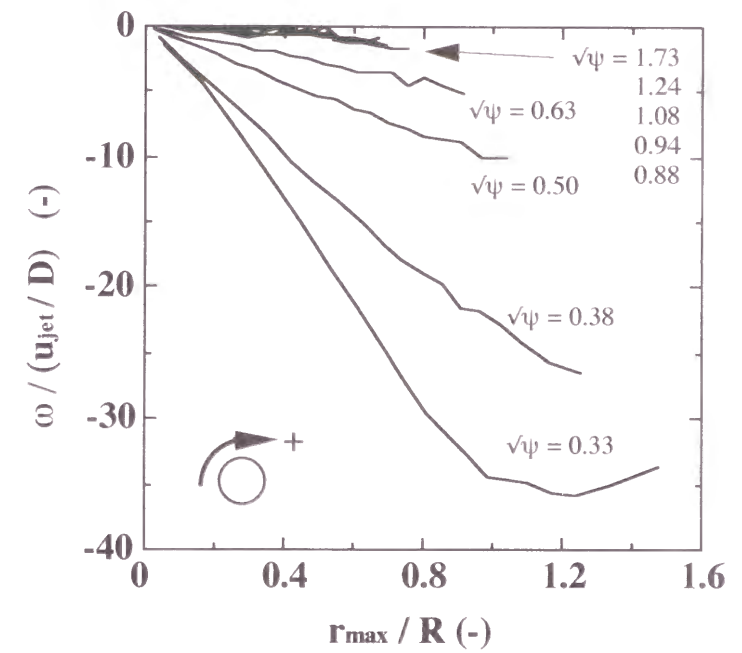


Fig.4.7 Calculated rotational velocity as a function of radial position of impact plate

量 m_1 、粒径 D_{p1} の粒子が中心軸上で速度 v_n で垂直に衝突するモデルを考える。弾性論に基づく、この時に粒子に加えられる最大荷重はEq.(4-23)で与えられる¹⁰⁾。

$$F(D_{p1}) = \left(\frac{5}{4}\right)^{3/5} \left(\frac{16}{9\pi^2}\right)^{1/5} \left(\frac{1-v_1^2}{\pi Y_1} + \frac{1-v_2^2}{\pi Y_2}\right)^{-2/5} \times \left|\frac{D_{p1} D_{p2}}{2(D_{p1} + D_{p2})}\right|^{1/5} m_1^{3/5} v_n^{6/5} \quad (4-23)$$

ここで、 Y_i はヤング率、 v_i はポアソン比を表す。多分散の試料については、粉体の粒径頻度分布を考慮し、Eq.(4-24)から衝突時の最大荷重の平均値 F_{av} が得られる。

$$F_{av} = \int_0^\infty f(D_{p1}) F(D_{p1}) dD_{p1} \quad (4-24)$$

しかし、粒径の小さな粒子は、衝突板上に付着する粒子の性状を変化させるに十分な荷重を与えられない場合があると考えられる。そこで、ある粒子径（限界粒子径） D_{pc} 以下の粒子が衝突して加える荷重は性状変化に対して無効であるとする、有効衝突荷重 F_E は次式のようになる。

$$F_E = \int_{D_{pc}}^\infty f(D_{p1}) F(D_{p1}) dD_{p1} \quad (4-25)$$

一方、固着層の生成、堆積層の緻密化は衝突板上の小粒子の変形、破壊等に起因すると考えられるので、衝突時に付与される荷重が壁面上の粒子の破壊荷重を超えなければ、堆積層の緻密化は進行しないとする。すなわち、Eq.(4-25)の D_{pc} は粒子の破壊強度に依存することになる。粒子の破壊強度 P_b と粒子体積 V_p の関係はEq.(4-26)で与えられる¹¹⁾。

$$P_b = P_{b0} \left(\frac{V_p}{V_{p0}}\right)^{-1/n} \quad (4-26)$$

ここで、 n は不均一係数、 V_{p0} は粒子体積を無次元化するための

任意の体積、 P_{b0} は $V_p = V_{p0}$ の時の破壊強度である。さらに、粒子の破壊荷重 F_b と破壊強度には次式の関係がある¹²⁾。

$$P_b = \frac{2.8 F_b}{\pi D_p^2} \quad (4-27)$$

したがって、Eqs.(4-23), (4-26), (4-27)から $F_b = F(D_{p1})$ とおくと、次のEq.(4-28)を満足する D_{p1} が限界粒子径 D_{pc} を与えることになる。

$$F(D_{p1}) = \frac{\pi D_{p2}^2}{2.8} P_{b0} \left(\frac{V_p}{V_{p0}}\right)^{-1/n} \quad (4-28)$$

4.2.2 試料粉体の機械的物性の計測

前節で提案した有効衝突荷重を求めるために必要な粒子物性をFig.4.9に示す微小圧縮試験機（島津製 MCTM-500）を用いて計測した。トリステアリン粒子を微小圧縮試験機で破壊した時に得られる粒子変形量と圧縮荷重の関係をFig.4.10に示す。圧縮荷重3.0 mNを粒子に加えた時にトリステアリン粒子が破壊している。また、変形量と荷重の関係は両対数紙上で2本の直線で近似することができる。圧縮初期の両者の関係を表す直線①の勾配は1.2となっている。ここで、粒子の変形が弾性論¹⁰⁾に従う場合、Eq.(4-29) に示すように、両者の関係を示す直線の勾配は3/2とならなければならない。

$$F_{comp} = \left(\frac{\pi Y}{1-v^2}\right) \sqrt{\frac{16 D_p}{9\pi^2} \left(\frac{a}{2}\right)^3} \quad (4-29)$$

測定結果は、この理論値よりも幾分小さい値となっているが、ほぼ弾性変形のみが生じていると見なすことができると考えられる。一方、破壊直前における両者の関係を示す直線②の勾配は0.76であり、3/2よりもかなり小さい値となっている。これは、弾性変形に加えて塑性変形も生じているためであると考えられる。

トリステアリンのポアソン比を樹脂のポアソン比の代表的な値¹³⁾0.3であると見なし、ガラスビーズのポアソン比には、ほう

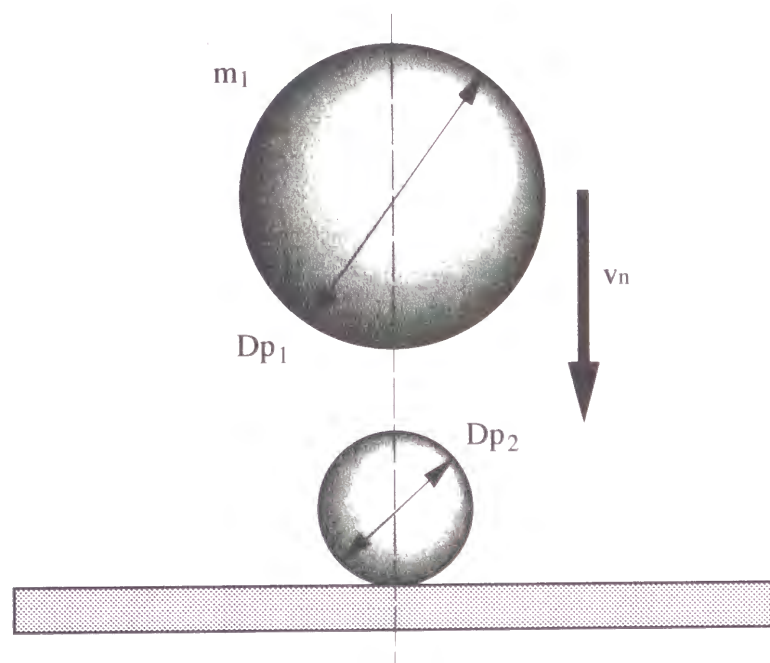


Fig.4.8 Impaction model

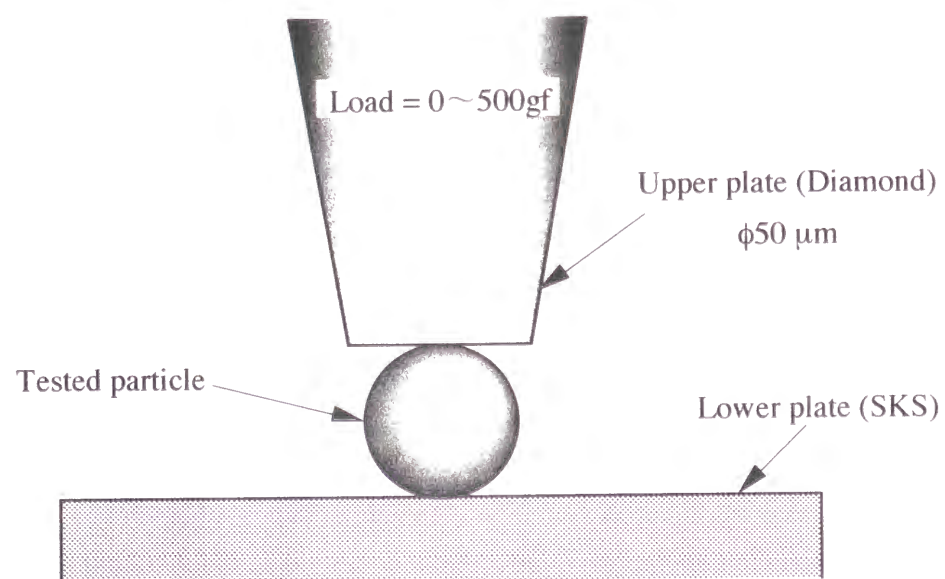


Fig.4.9 Schematic diagram of micro compression tester (Shimadzu MCTM-500)

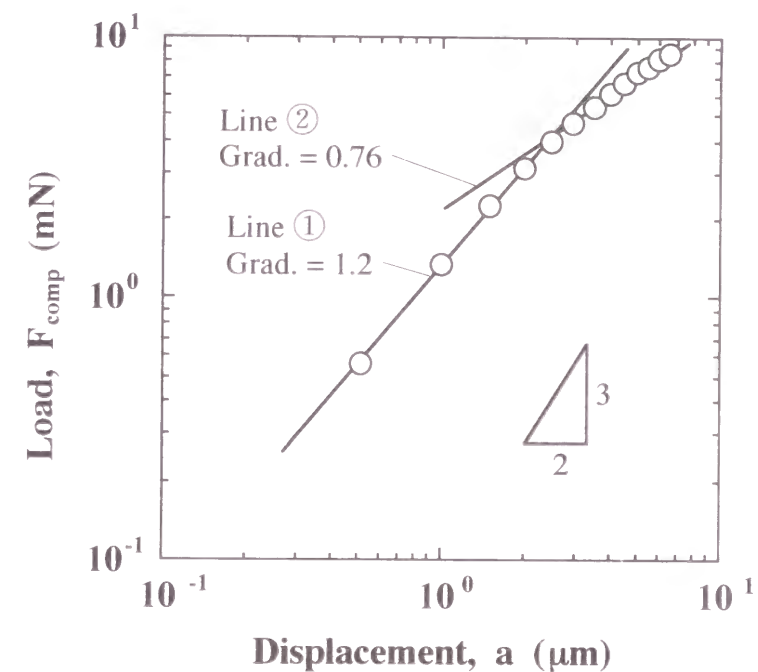


Fig.4.10 Relationship between the displacement and the load applied on the particle, measured by a micro compression tester (Tristearin particle, $Dp = 57.4 \mu\text{m}$)

珪酸ガラスの値¹⁴⁾0.21を用い、Eq.(4-29)からヤング率を算出した。30個の粒子について測定した結果の平均値をTable 4.1に示す。

Fig.4.11にトリステアリン粒子の破壊強度 P_b と粒子体積 V_p の関係を示す。粒子体積が増加するにつれて、破壊強度は小さくなることが分かる。 $V_{p0} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^3$ とし、Eq.(4-26)に基づき直線近似を行うと、 $P_{b0} = 2.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $n = 1.6$ が得られる。

4.2.3 有効衝突荷重による評価

第3章3.2節で計測した衝突板上に堆積しうる粒子径、4.1.2節で求めた衝突速度の垂直方向成分の平均値 v_n 及び4.2.2節で導出したヤング率、破壊強度などの機械的物性から有効衝突荷重 F_E を求めることができる。

Eq.(4-23)中の D_{p2} にFig.3.11で示した D_{pav} を使用し、衝突速度の垂直方向成分の平均値 v_n と限界粒子径 D_{pc} の関係を求めた結果をFig.4.12に示す。 v_n の増加にともない限界粒子径は単調に減少しており、より小さな粒子まで性状変化に寄与することが分かる。また、ジェット流速と限界粒子径との関係はEq.(4-30)によって表すことができる。

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} D_{pc}^3 \rho_p \right) v_n^2 = 2.7 \times 10^{-8} \quad (4-30)$$

このことから、衝突板上に付着しているトリステアリン粒子の性状を変化させるには、 $2.7 \times 10^{-8} \text{ J}$ 以上の運動エネルギーを持つ粒子が衝突する必要がある。

Fig.4.13に有効衝突荷重 F_E を用いてFigs.3.8, 3.9に示した結果を再評価した結果を示す。ジェット流速、混合比、すなわち、試料粉体の粒度分布によらず、堆積層のかさ密度は F_E によって、一本の相関線で表すことができる。また、かさ密度は F_E の増加にともなって単調に増加し、 $F_E = 1.2 \times 10^{-1} \text{ N}$ で真密度と等しいかさ密度を持つ堆積層が形成されることが分かる。この荷重は、Fig.3.13に示した衝突板上に堆積する粒子径の代表的な値 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ の粒子が持つ破壊荷重 $5.4 \times 10^{-3} \text{ N}$ の約22倍の荷重である。

Table 4.1 Mechanical properties of tested powders

Tested powder	Young's modulus (MPa)	Poisson's ratio (-)
Tristearin	4.9×10^2	0.30
Glass beads	7.5×10^4	0.21

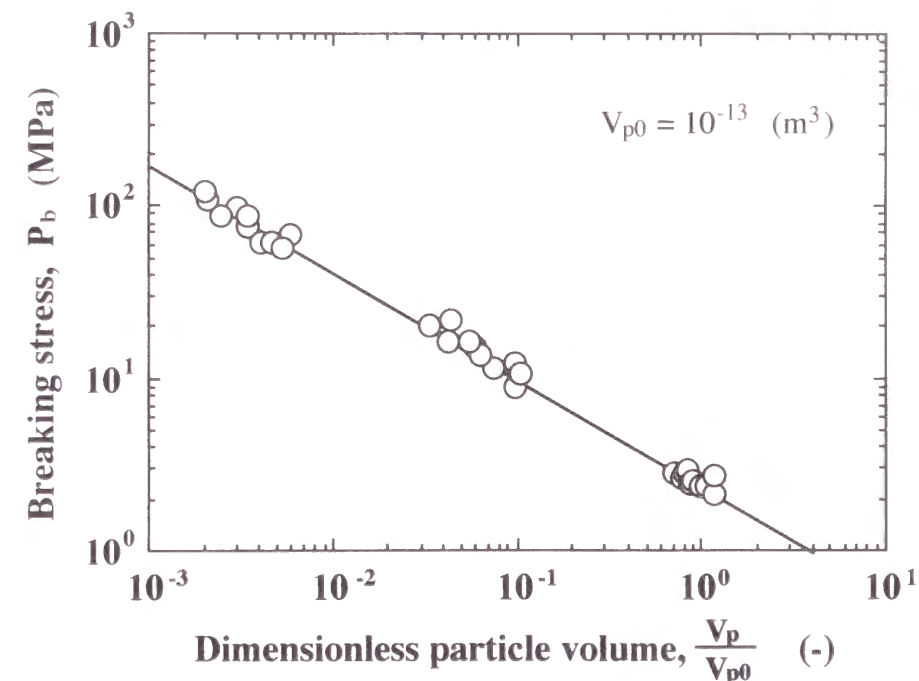


Fig.4.11 Relationship between breaking stress and dimensionless particle volume (Tristearin particles)

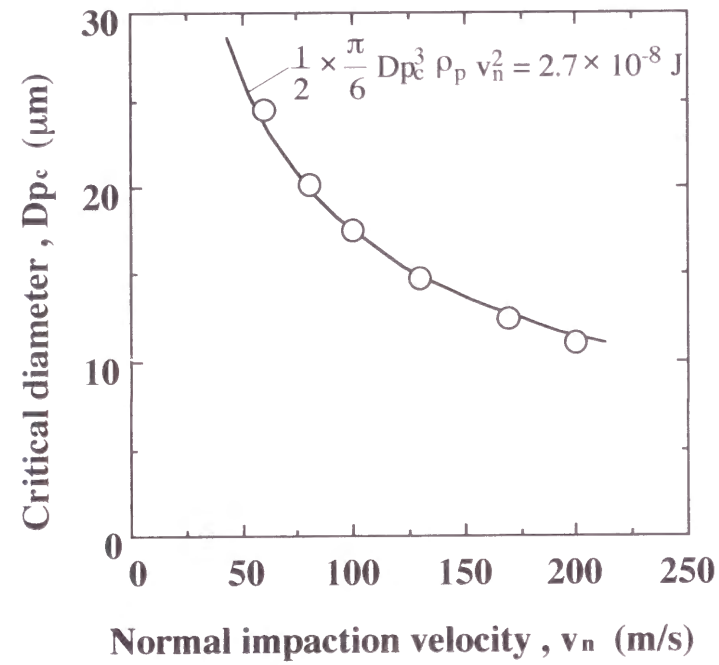


Fig.4.12 Critical diameter as a function of the impaction velocity

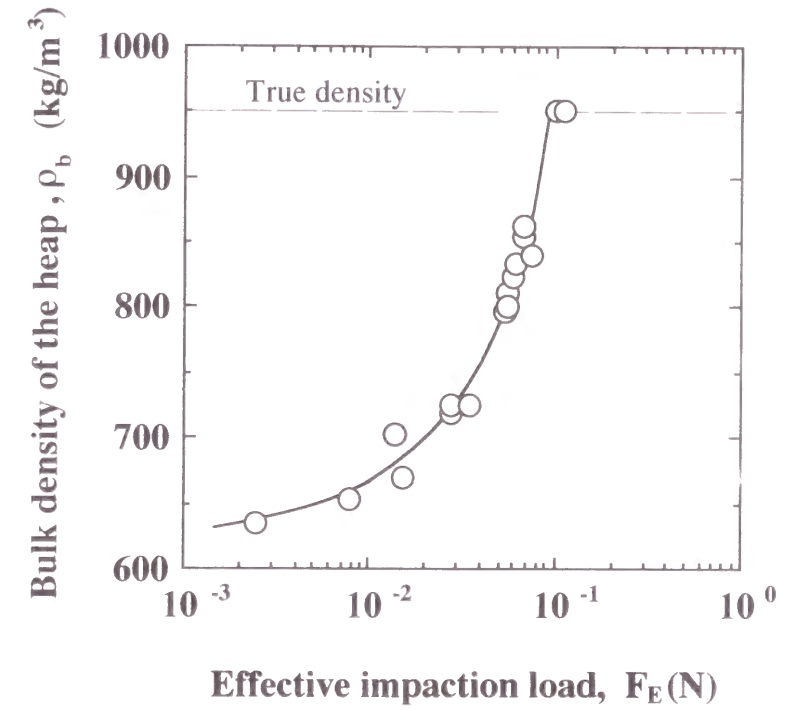


Fig.4.13 Bulk density of the heap as a function of the effective impaction load
($r = 0 \sim 0.9$, $u_{\text{jet}} = 35 \sim 206 \text{ m/s}$)

このように壁面衝突による微粒子性状変化は、粒径分布及び粒子の機械的物性を考慮にいたした弾性論に基づく本モデルによって評価することが可能である。

4.3 結言

インパクター内の粒子挙動の数値計算結果及び粒子の機械的物性を用いて、弾性論に基づく有効衝突荷重を算出し、これによって、壁面衝突による粒子の性状変化を評価した結果、以下のような知見を得た。

- ① k- ϵ モデルによって計算した衝突板上の粒子衝突領域は実験によって計測された衝突領域とほぼ一致する。
- ② 慣性力の大きな粒子ほど壁面への衝突速度は大きく、垂直に近い角度で衝突し、粒子衝突域外周部に衝突する粒子ほど衝突速度が大きく、衝突角度は小さいことが数値計算によって確認された。
- ③ 衝突板上に形成される堆積層のかさ密度は、粒子物性及び数値計算によって算出される衝突速度の垂直成分に基づいて求められる有効衝突荷重によって評価できる。
- ④ 衝突板上に形成される堆積層のかさ密度変化は有効衝突荷重を用いることにより衝突させる粉体の粒度分布、ジェット流速によらず、ほぼ一本の相関線で表すことができる。

使用記号

a : displacement of particle	(m)
C1, C2, C μ : constant of turbulent model	(-)
Cc : Cunningham's slip correction factor	(-)
Cd : drag coefficient of particle	(-)

C _L : lift coefficient of particle	(-)
C ω : rotation coefficient of particle	(-)
D : jet nozzle diameter	(m)
D _p : particle diameter	(μ m)
D _{p1} : impacting particle diameter	(μ m)
D _{p2} : particle diameter of adhered on the impaction plate	(μ m)
D _{pc} : critical diameter	(μ m)
f(D _p) : frequency size distribution	(μ m ⁻¹)
F _{av} : average impaction load on a single particle	(N)
F _b : compressive breaking load	(N)
F _{comp} : compression load	(N)
F _E : effective impaction load applied on a single particle	(N)
g : gravity acceleration	(m/s ²)
I : moment of inertia	(kg m ²)
k : turbulence energy	(m ² /s ²)
m ₁ : mass of impacting particle	(kg)
n : coefficient of uniformity of breaking stress distribution	(-)
P : gas pressure	(Pa)
P _b : compressive breaking stress	(MPa)
P _{b0} : compressive breaking stress stress at V _p =V _{p0}	(MPa)
r : coordinate in radial direction	(m)
r _{max} : radius of the particle-impact region	(m)
R : jet nozzle radius	(m)
u _{jet} : air velocity at impactor jet	(m/s)
U _i : fluid velocity in i direction	(m/s)
v : impaction velocity	(m/s)
v _n : normal component of the impaction velocity	(m/s)
V _i : velocity of particle motion	(m/s)
V _p : particle volume	(m ³)
V _{p0} : arbitrary particle volume	(m ³)

Y_i : Young's modulus of particle	(Pa)
z : coordinate in axial direction	(m)
ϵ : turbulent dissipation rate	(m ² /s ³)
λ : mean free path	(m)
μ : gas viscosity	(Pa · s)
ν : molecular viscosity	(-)
ν_i : Poisson's ratio of particle	(-)
ν_T : turbulent viscosity	(-)
θ : Impaction angle	(deg)
ρ : gas density	(kg/m ³)
ρ_b : bulk density of the heap	(kg/m ³)
ρ_p : true density of particle	(kg/m ³)
$\sigma_k, \sigma_\epsilon$: constant of turbulent model	(-)
ω : angular velocity	(rad/s)
ψ : inertial parameter	(-)
U : vector of fluid velocity	
V : vector of particle motion velocity	

引用文献

- 1) D. B. Spalding and B. E. Launder : *Comp. Methods Appl. Mech. Eng.*, **3**, 269 (1974)
- 2) 荒川忠一 : "数値流体工学", p.100, 102, 103, 東京大学出版会 (1994)
- 3) S. V. Patankar (水谷左幸夫, 香月正司 訳) : "コンピュータによる熱移動と流れの数値解析", p.130, 森北出版 (1985)
- 4) L. Schiller and A. Naumann, *Z. V. D. I.*, **77**, 318 (1933)
- 5) S. I. Rubinow and J. B. Keller : *J. Fluid Mech.*, **11**, 447 (1961)
- 6) 粉体工学会編 : "粉体工学便覧", p.332, 日刊工業 (1986)
- 7) H. Takagi : *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 319 (1977)

- 8) S. C. R. Dennis, S. N. Singth and D. B. Ingham : *J. Fluid Mech.*, **101**, 257 (1980)
- 9) 大野豊, 磯田和男 : "数値計算ハンドブック", p.209, オーム社 (1990)
- 10) S. P. Timoschenko and N. Goodier (金田潔 訳) : "弾性論", p.423, コロナ社 (1973)
- 11) 山口梅太郎, 西松裕一郎 : "岩石力学入門", p.101, 東京大学出版会 (1967)
- 12) 平松良雄, 岡行俊, 木山英郎 : *日本鉱業会誌*, **81**, 1024 (1965)
- 13) 日本化学会編 : "化学便覧 改訂3版 第1分冊", p.537, 丸善 (1984)
- 14) 日本化学会編 : "化学便覧 改訂3版 第2分冊", p.36, 丸善 (1984)

第5章 異種粒子を混合した粉体の 性状変化に与える 機械的物性の影響

本章では、衝突によっても性状変化をしない粒子をトリステアリン粒子に混合添加した場合でも第4章で提案した評価方法が適応できるか否かを検討する。また、機械的物性を変化させたトリステアリン粒子を用いて、壁面衝突時の粒子性状変化に及ぼす機械的物性の影響についても検討する。

5.1 実験方法

5.1.1 試料粉体

性状変化に着目する粒子は球形トリステアリン粒子-Powder Aと油脂類縁体が添加された4種類のトリステアリン粒子-Powder B～Eの計5種類である。混合する異種粒子には、粒径の異なる2種類の球形ガラスビーズ（ユニオン製）、球形フェライト粒子（同和鉄粉製）、フッ素樹脂コートをした球形フェライト粒子（ダイキン工業製）、球形ポリスチレン粒子（綜研化学製）の5種類を使用した。これら異種粒子は、すべて単分散と見なすことができる。Powder A～E及びこれに混合する異種粒子の物性をTable 5.1に示す。尚、融点は上昇融点¹⁾を記した。

Powder A～Eのうちの1種類と1種類の異種粒子を混合した混合粉体を試料粉体として使用した。本章では、試料粉体の全質量に対する異種粒子の質量割合を混合比 r と呼ぶことにする。

5.1.2 実験装置及び方法

実験装置及び試料粉体を衝突板に衝突させる手法は、第3章3.1.2節で述べたものと同じであり、ここでは説明を割愛する。

Table 5.1 Properties of tested powders

	Mass median diameter (μm)	True density (kg/m^3)	Young's modulus (MPa)	Poisson's ratio (-)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)
Powder A	5.3	950	4.9×10^2	0.3	68.0
Powder B	6.8	955	3.4×10^2	0.3	68.5
Powder C	6.4	950	3.2×10^2	0.3	68.0
Powder D	4.3	945	3.0×10^2	0.3	68.5
Powder E	5.2	945	2.0×10^2	0.3	67.5
Glass beads 1	49	4200	7.5×10^4	0.21	—
Glass beads 2	58	4200	7.5×10^4	0.21	—
Ferrite	90	5100	6.0×10^4	0.23	—
Coated ferrite	88	5100	6.0×10^4	0.23	—
Polystyrene	60	1200	2.3×10^4	0.3	—

Table 5.2 Experimental conditions

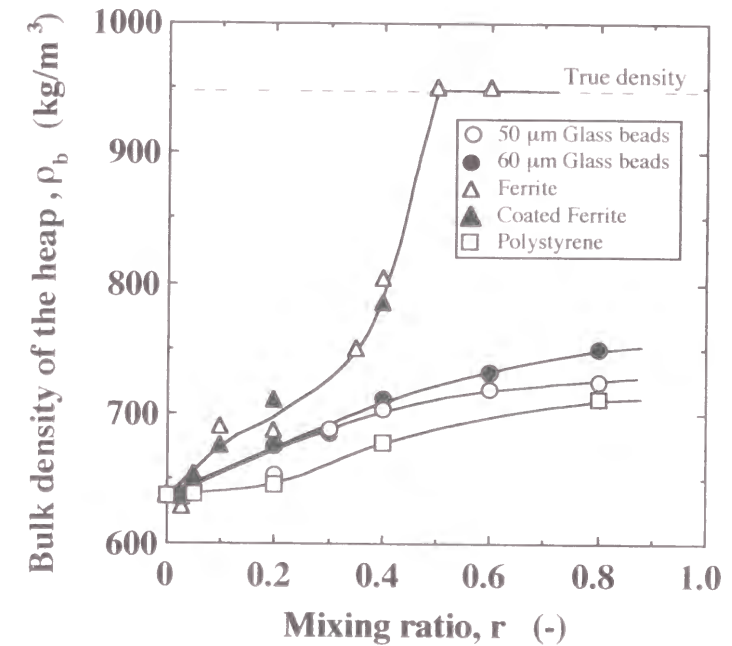
Amount of powder feed	0.15 g
Jet velocity, u_{jet}	55 ~ 196 m/s
Mixing ratio, r	0 ~ 0.9
Aerosol flow rate ratio ($= Q_c/Q_p$)	0.25

尚、装置図の概略はFigs.2.2, 2.3を参照されたい。衝突板上に形成された堆積層の形態及びかさ密度の算出も第3章3.1.2節で述べた方法によった。それらに加え、堆積層の結晶構造の測定も行ったので、その方法についてのみ記述する。壁面上に形成された堆積層の結晶構造は、CuK α 線を用いるX線回折装置-XRD（理学製 Rint/s）によって測定した。尚、X線管電圧、電流は、それぞれ40 kV、40 mA、走査ステップは、0.02° として計測を行った。尚、主な実験条件はTable 5.2に示す通りである。

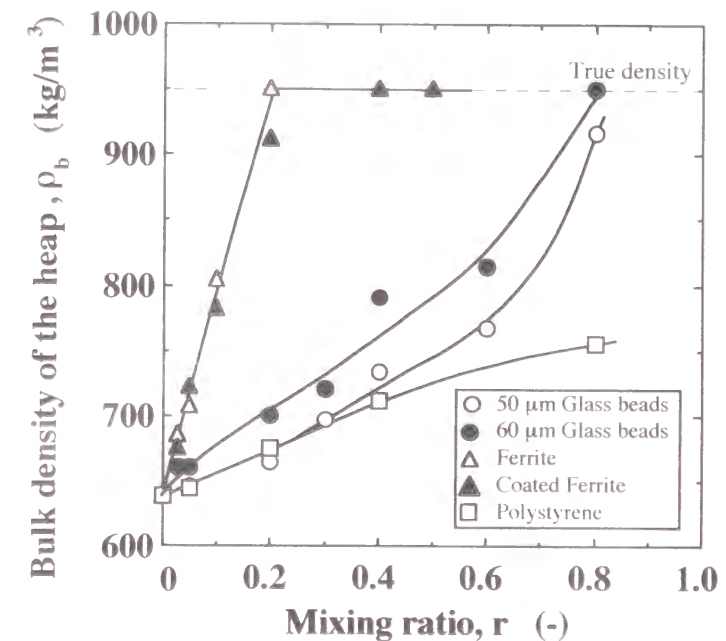
5.2 実験結果及び考察

5.2.1 混合する異種粒子の物性の影響

混合する異種粒子の種類による硬化油脂粒子の性状変化の違いをPowder Aと5種類の異種粒子のうち1種類を混合した試料を用いて検討した。尚、Powder Aは第3章の実験において使用したPowder Aと同一の粉体である。Fig.5.1に気流流速 u_{jet} が60, 119, 196 m/sの場合についてPowder Aに混合する異種粒子の混合比と堆積層のかさ密度 ρ_b の関係を示す。いずれの場合も混合比が大きくなるにつれて、堆積層のかさ密度は増加し、Powder Aの真密度950 kg/m³に漸近している。また、堆積層の断面のSEM観察によって、かさ密度が増加するにつれて、いずれの堆積層も粒子充填層から粒子の形態が消失した固着層へと変化していることが確認された。堆積層内には混合した異種粒子は含まれていなかった。これらから、どのような異種粒子を混合した場合でも、堆積層のかさ密度は増加し、緻密化が進行することが分かる。しかし、混合する異種粒子の種類、ジェット流速によってかさ密度の増加傾向は異なっている。すなわち、ジェット速度が速く、粒径が大きく真密度の大きな異種粒子を混合するほど、堆積層はより小さな混合比で真密度に到達することが分かる。したがって、粒径の大きな異種粒子には堆積層を固着層へと変化させる働きがあり、その働きは異種粒子の持つ慣性

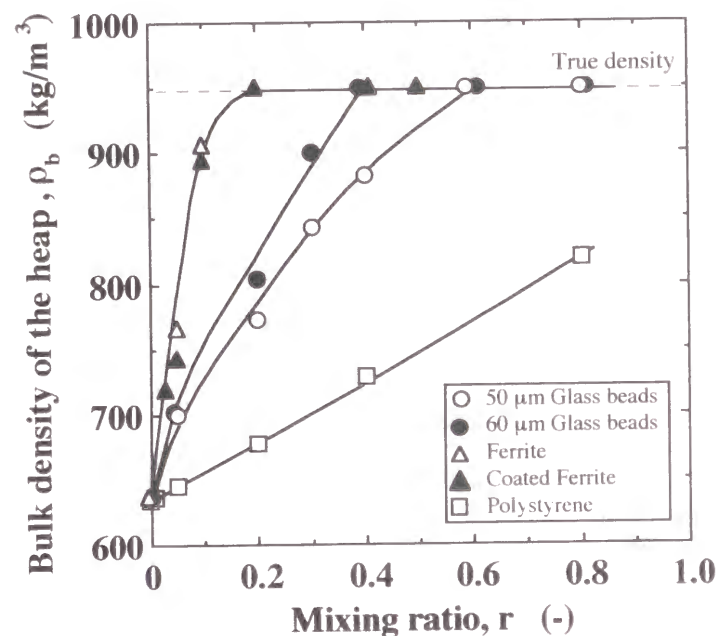


(a) $u_{jet} = 60$ m/s



(b) $u_{jet} = 119$ m/s

Fig.5.1 Relationship between the mixing ratio and the bulk density of the heap on the impaction plate for various u_{jet} (Powder A)



(c) $u_{jet} = 196 \text{ m/s}$

Fig. 5.1 Relationship between the mixing ratio and the bulk density of the heap on the impaction plate for various u_{jet} (Powder A)

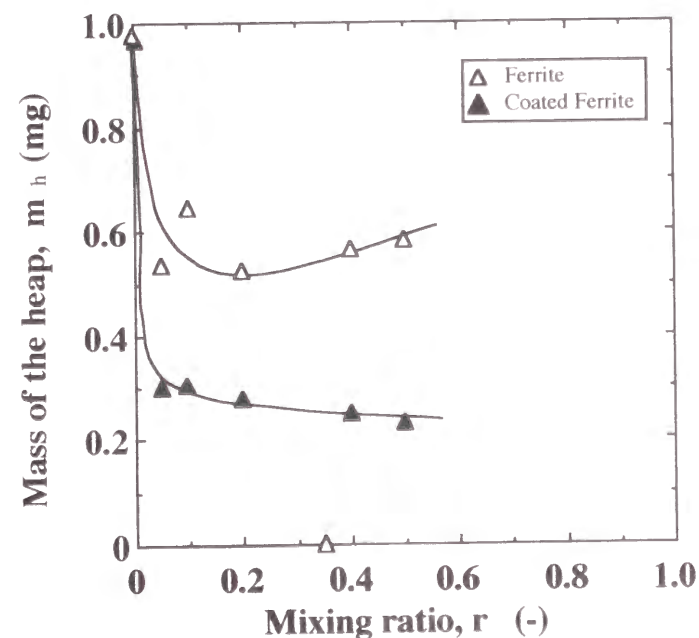


Fig. 5.2 Mass of the heap as a function of the mixing ratio (Jet velocity = 196 m/s)

力や衝撃力によって異なると考えられる。さらに、粒径や機械的物性がほぼ等しいフェライト粒子と樹脂コートフェライト粒子を混合した場合とでは、ほぼ同様な密度変化を示している。よって、堆積層の緻密化の進行は、化学反応等が生じない限り、混合する異種粒子の表面状態にほとんど影響されないと言える。しかし、Fig. 5.2に示すように、形成される堆積層の質量は樹脂コートフェライト粒子を混合した場合の方がフェライト粒子を混合した場合よりも少なく、粒子の表面物性は形成される堆積層の質量に影響を与えると予想される。

そこで、第4章で述べた定量的評価方法を本実験結果に適用し、堆積層のかさ密度変化を検討した。有効衝突荷重 F_E と堆積層のかさ密度の関係をFig. 5.3に示す。ジェット流速、混合する異種粒子の粒径、物性や種類によらず、両者の関係はほぼ一本の相関線で表すことができ、堆積層のかさ密度は F_E の増加に伴い単調に増加していることが分かる。すなわち、ガラスビーズなど性状変化を生じない粒径の大きな異種粒子を混合した油脂粒子の性状変化も第4章で述べた評価方法で予想しうると言える。

5.2.2 硬化油脂粒子の機械的物性の影響

硬化油脂粒子の物性が衝突時の性状変化に及ぼす影響を Powder A～E のうちの1種類と 60 μm のガラスビーズを混合した試料を用いて検討した。Fig. 5.4 に Powder A～E に関して、混合比と堆積層の無次元かさ密度の関係を示す。尚、Powder A～E は異なる粒度を持つため、初期充填率が異なっており、この影響を補正するために無次元かさ密度を Eq. (5-1) によって定義した。

$$\rho^* = \frac{\rho_b - \rho_{tap}}{\rho_p - \rho_{tap}} \quad (5-1)$$

但し、 ρ_{tap} は 500 回タッピングを行い、試料を充填した時の充填層のかさ密度である。

いずれの試料も混合比が増加するにしたがって、堆積層の無

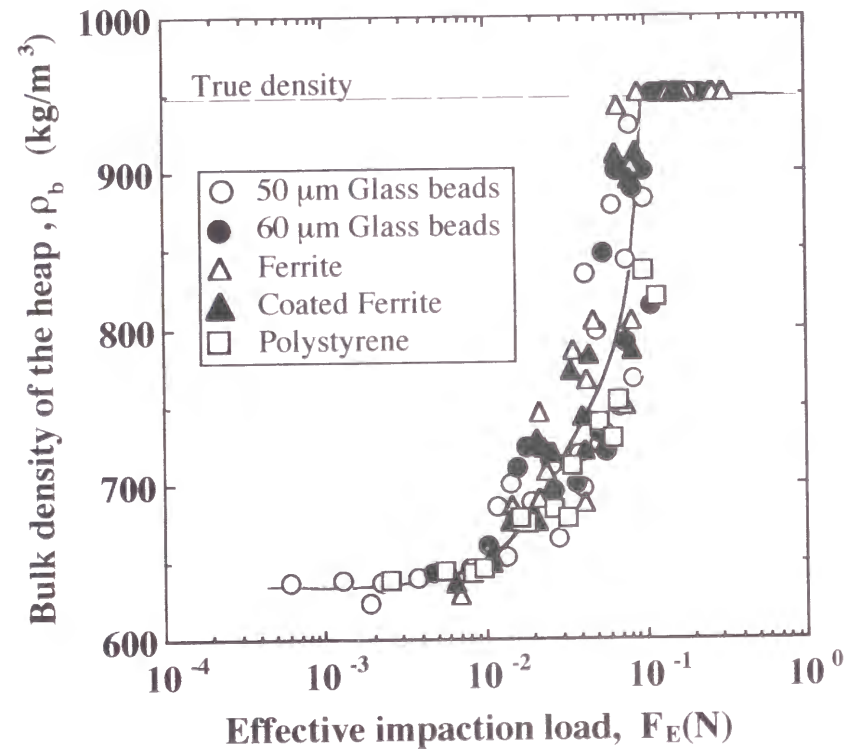


Fig.5.3 Bulk density of the heap as a function of the effective impaction load (Powder A)

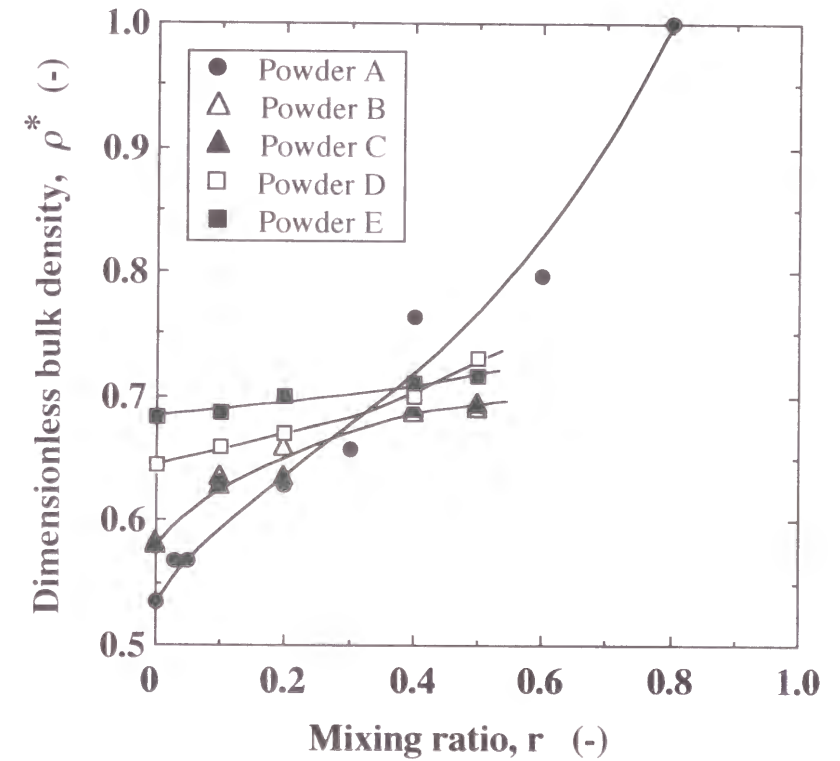


Fig.5.4 Relationship between the mixing ratio and the dimensionless bulk density of the heap (Powder A ~ E, 60μm Glass beads, $u_{jet} = 119$ m/s)

次元化かさ密度は増加している。しかし、その増加傾向は試料によって異なっており、ヤング率が小さい試料ほど、低混合比における密度が高く、密度変化の混合比依存性は小さいことが分かる。

そこで、前項と同様、有効衝突荷重 F_E と無次元化かさ密度 ρ^* の関係を求めた。Fig.5.5に示すように有効荷重と無次元化かさ密度の関係は、Powder A～Eそれぞれ一本の相関線で表すことができ、いずれも F_E が増加するにしたがって堆積層のかさ密度は単調に増加している。さらに、0.06 N以上の荷重では試料の種類に依らず一本の相関線で表せることが分かる。また、堆積層の密度が真密度 ($\rho^* = 1.0$) となる時の有効衝突荷重は $F_E = 1.2 \times 10^{-1}$ Nとすべての試料で等しく、性状変化する粒子のヤング率に依存しないことが分かる。一方、0.06 N以下の荷重では密度増加の傾向はヤング率によって異なっている。

Fig.5.6にPowder A～Eのヤング率と $F_E = 1.0 \times 10^{-3}$ Nにおける無次元化かさ密度の関係を示す。ヤング率が大きな粒子ほど、無次元化かさ密度は小さな値となっている。したがって、低荷重域においては、ヤング率の小さな粒子ほど、堆積層の緻密化が進行し、性状変化を生じやすいと言える。

Fig.5.7にPowder AのXRDピークチャートを示す。21.4° のブロードなピークが α 型の結晶構造を、19.4° のピークが β 型の結晶構造を表している²⁾。高分子材料のX線回折ピークは、無機材料のピークよりも小さいことを考慮に入れ、回折角15° と25° における回折強度を結ぶ直線をベースラインとし、19.4° 、21.4° における回折強度 I_β 及び I_α をFig.5.7に示すように定義し、各結晶構成成分の割合をそれぞれ次式で求めた。

$$x_\alpha = \frac{I_\alpha}{I_\alpha + I_\beta} \quad (5-2)$$

$$x_\beta = \frac{I_\beta}{I_\alpha + I_\beta} \quad (5-3)$$

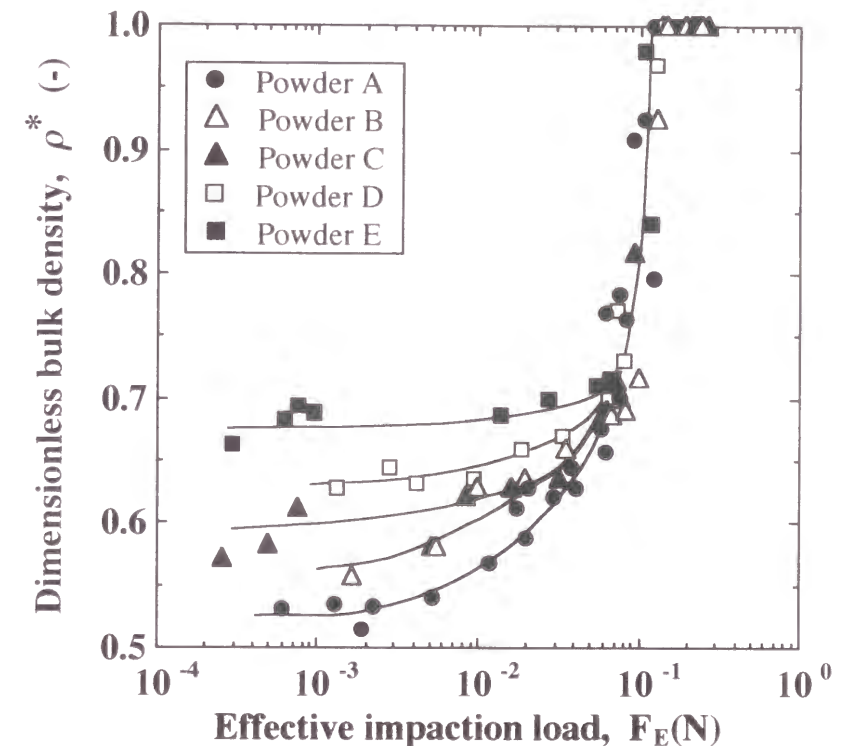


Fig.5.5 Dimensionless bulk density of the heap as a function of the effective impaction load (Powder A～E, 60 μ m Glass beads)

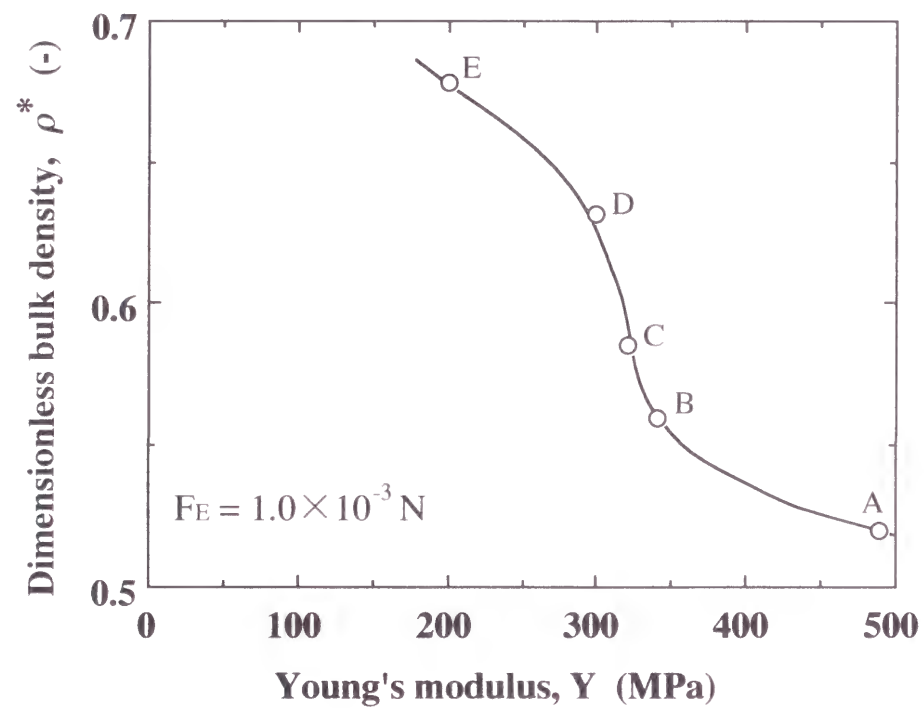


Fig.5.6 Dimensionless bulk density at $F_E = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ as a function of the Young's modulus of tested powder (Powder A ~ E)

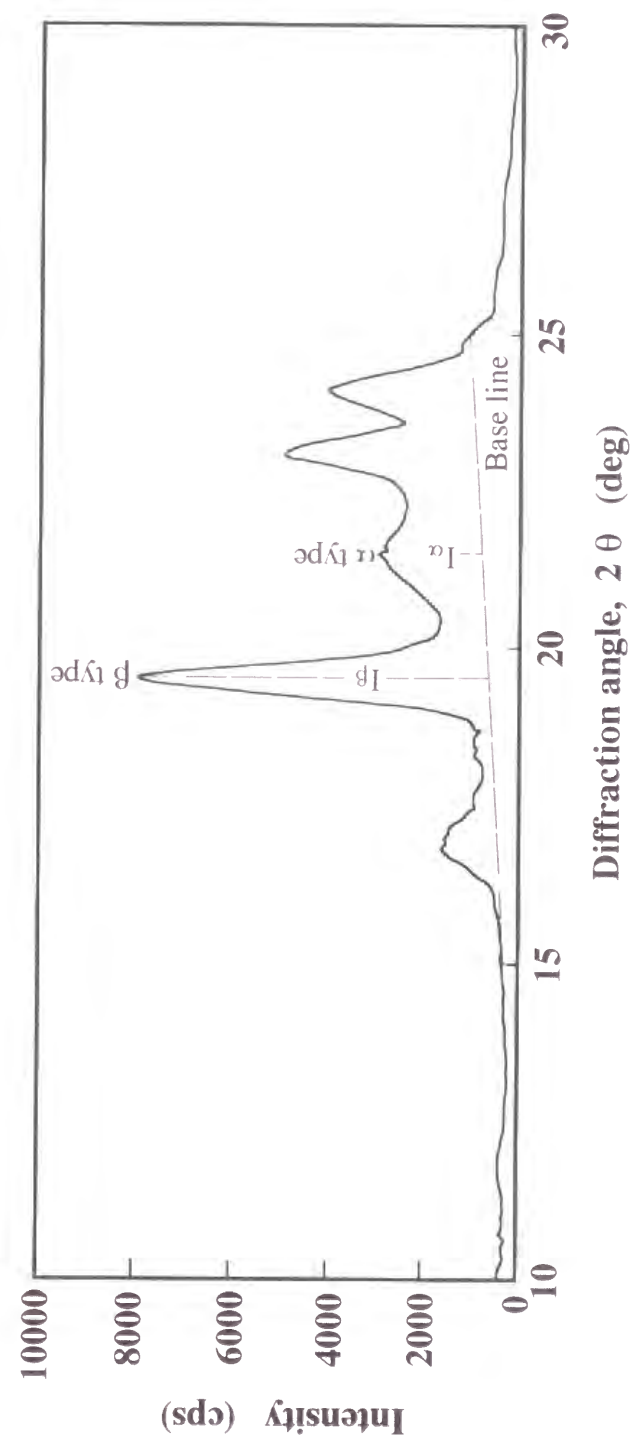


Fig. 5.7 XRD Peak chart for Powder A

Fig.5.8にPowder Aを使用した場合について、有効衝突荷重 F_E と衝突板上に形成される堆積層の各結晶構造成分の関係を示す。有効衝突荷重の増加に伴って、 α 型の結晶構造成分が増加し、 β 型の成分が減少している。しかし、0.06 N以下の低荷重域では堆積層の方が元試料よりも β 型の割合が高くなっていることが分かる。

ここで、Powder Aに5分間エージングを施し、急冷した時のXRDピークチャートをFig.5.9に示す。融点以下の温度60℃では、 α 型のピークが減少するのに対し、融点以上の70℃で溶融させた場合には β 型のピークが消失している。このチャートからエージング温度と α , β 型の各結晶構造成分の割合を求めた結果をFig.5.10に示す。トリステアリンは、環境温度の増加に伴い、融点以下では β 型へと相転移し、溶融後に急冷されることにより α 型の結晶構造となることが分かる。

このことから、低荷重域では衝突時に発生する熱による温度上昇はあるものの、融点には到達していないために、衝突前のPowder Aよりも β 型の結晶構造成分の割合が高くなっていると考えられる。すなわち、低荷重域における堆積層の緻密化では、粒子の溶融が支配的とはなっていないと推測される。それに対して、0.06 N以上の高荷重域では、堆積層の方が元試料よりも α 型の結晶構造成分の割合が高くなっており、Powder Aの一部は溶融していると考えられる。

さらに、Fig.5.8の結果と比較すると、元試料よりも α 型の割合が高くなる荷重と堆積層の密度が急速に増加してPowder A～E間のかさ密度変化に差がなくなる荷重は共に0.06 Nで、ほぼ一致することが分かる。したがって、衝突によって形成される堆積層の密度増加は、低荷重域では主として粒子の変形に起因するためには粒子のヤング率に依存しており、一方、高荷重域では粒子の溶融を生じるので、粒子の機械的物性に依存しなくなったと考えられる。

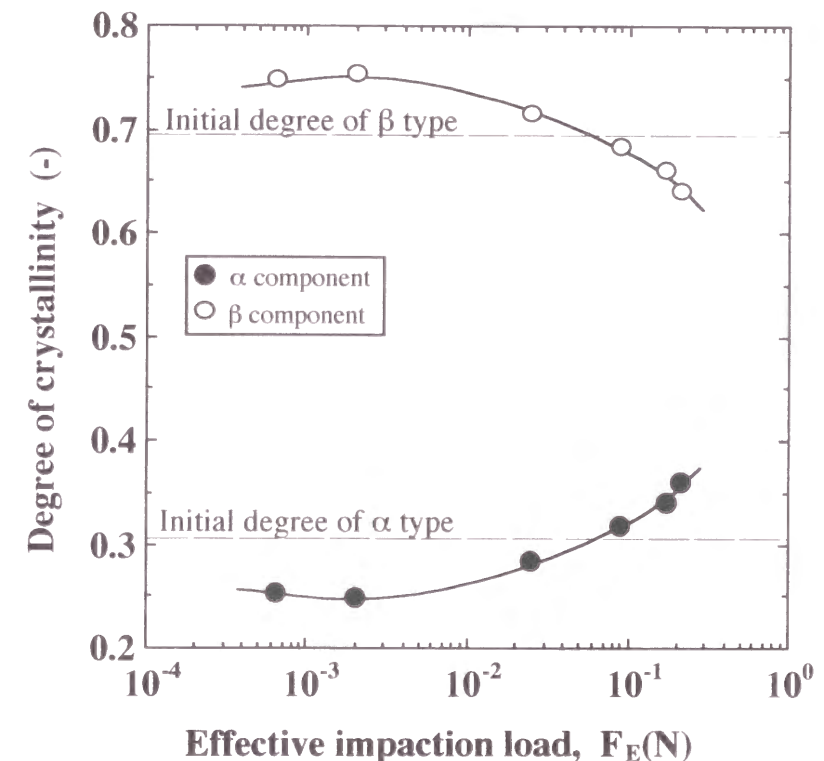


Fig.5.8 Relationship between the degree of crystallinity of the heap and effective impactation load for Powder A

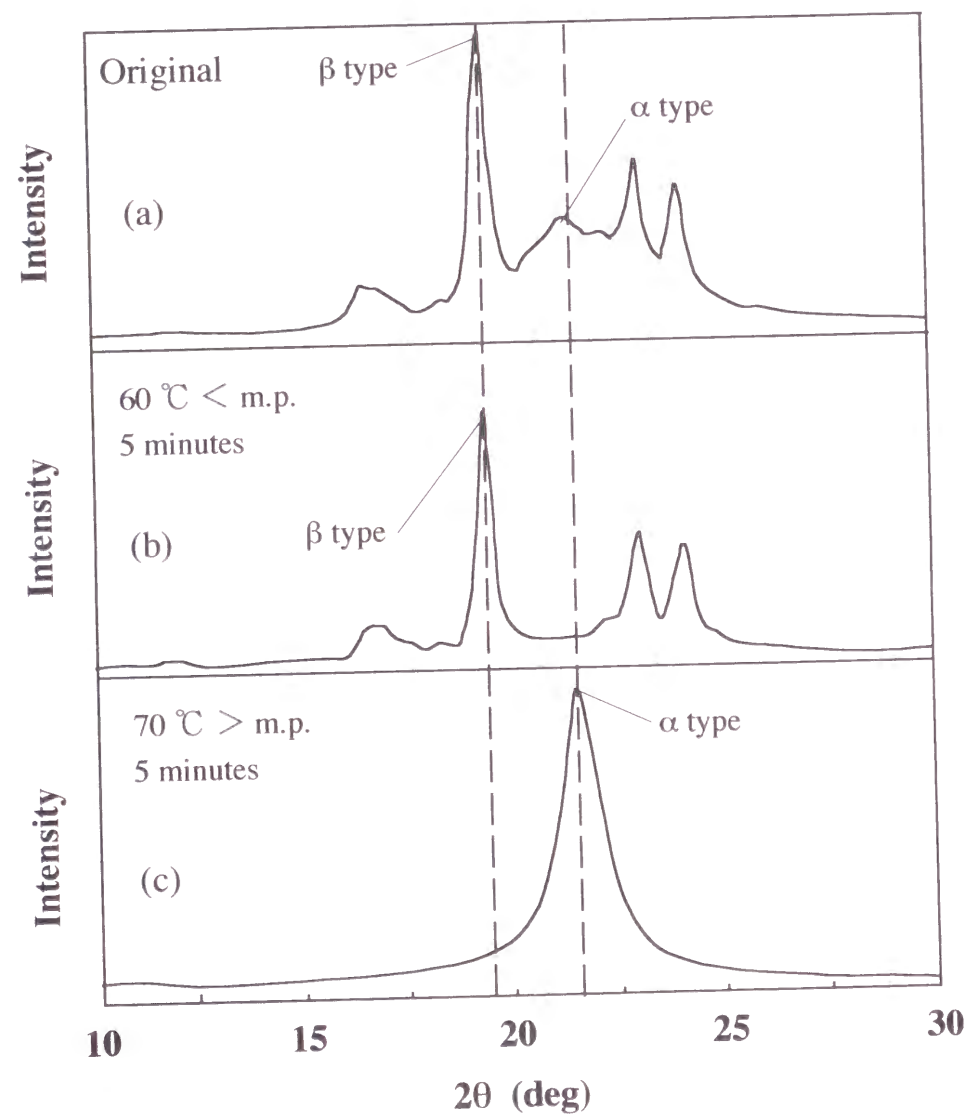


Fig.5.9 XRD peak chart for various aging temperature (Tristearin)

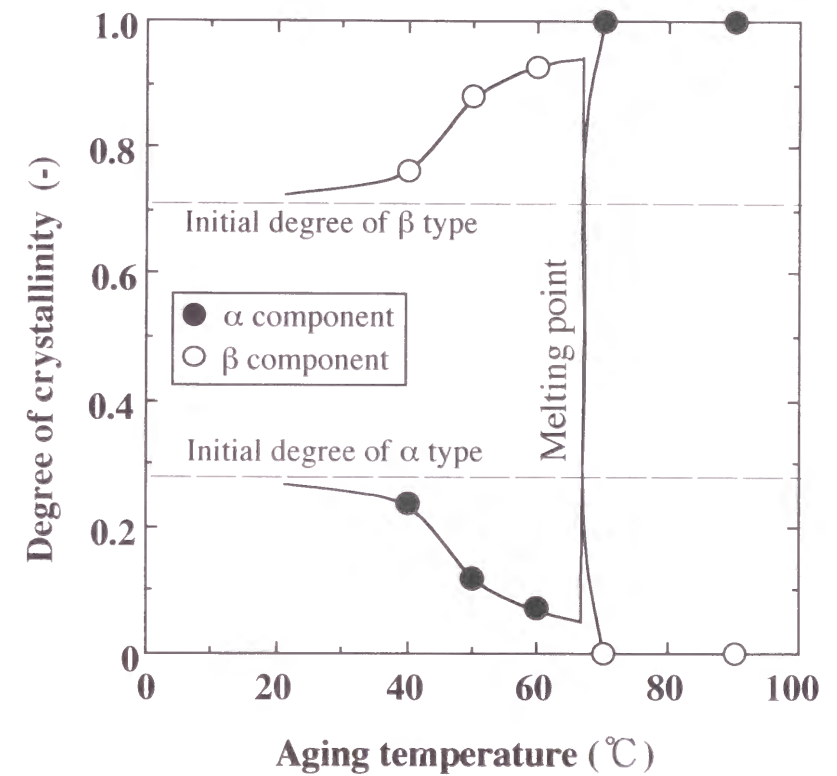


Fig.5.10 Relationship between degree of crystallinity and aging temperature for Powder A

5.3 結言

異種粒子混合系における壁面衝突による硬化油脂粒子の性状変化に与える異種粒子ならびに硬化油脂粒子の物性の影響を検討した結果、以下のような知見が得られた。

- ① 混合する異種粒子の種類、粒径、物性に依らず、堆積層の密度変化は、前章で提案した二粒子衝突モデルから算出される有効衝突荷重によって評価できる。
- ② 有効衝突荷重が増加するにしたがって、トリステアリン粒子の堆積層のかさ密度及び α 型結晶成分の割合は増加する。
- ③ 低荷重域における堆積層の密度変化は硬化油脂粒子の機械的物性に依存し、ヤング率が小さい粒子ほど、より大きな密度を持つ堆積層を形成する。一方、高荷重域における堆積層の密度変化は硬化油脂の機械的物性に依存しない。
- ④ 堆積層の密度変化に硬化油脂粒子の機械的物性が影響を及ぼさなくなる荷重と堆積層の α 型結晶構造成分の割合が元試料よりも高くなる荷重は、ほぼ一致する。

使用記号

F_E : effective impaction load applied on a single particle	(N)
I_α : XRD peak intensity of phase α	(kcps)
I_β : XRD peak intensity of phase β	(kcps)
u_{jet} : air velocity at impactor jet	(m/s)
x_α : degree of crystallinity of phase α	(-)
x_β : degree of crystallinity of phase β	(-)
Y : Young's modulus of particle	(MPa)
θ : diffraction angle	(deg)
ρ_b : bulk density of the heap	(kg/m ³)
ρ_p : true density of particle	(kg/m ³)

ρ_{tap} : bulk density of the heap at tapping	(kg/m ³)
ρ^* : dimensionless bulk density of the heap	(-)

引用文献

- 1) 日本油化学協会編 : "油脂化学便覧", p.282, 丸善 (1990)
- 2) V. Vand and I.P. Bell : *Acta Cryst.*, **4**, 465 (1951)

第6章 圧密による粒子の性状変化と それに及ぼす 環境温度・表面物性の影響

本章ではトリステアリン粉体の圧密による粒子性状変化を衝突による粒子性状変化と比較検討する。また、粒子の性状変化に及ぼす環境温度の影響を検討することにより、圧密による粒子性状変化を支配する素過程を明らかにする。さらに、無機酸化物粉体の表面性状が圧密時の造粒現象に与える影響を実験的に明らかにする。

6.1 圧密特性に及ぼす環境温度の影響

6.1.1 実験方法

試料粉体として、中位径がそれぞれ5.3、17、63 μm の3種類のトリステアリン粉体を使用した。以下、順にPowder A, B, Cと称することにする。尚、Powder Aは第3章で使したPowder A、第5章で使したPowder Aと同一の試料である。Table 6.1に試料粉体の物性を示す。尚、粉体の結晶形が異なると圧密特性に違いが現れることが既往の研究によって明らかとなっているので¹⁾、これを防ぐために適宜エージング処理を行い、結晶形をほぼ等しくした試料を実験に使用した。また、比較対照を行うため、直径13 mmのトリステアリンペレットについても圧密実験を行った。

実験装置及び錠剤成形用セルの概略をFig.6.1に示す。試料粉体100.0 mgを13 mm径の平面杵を使用したステンレス製の錠剤成形用セル（島津製 P/N202-32010）に充填し、油圧ポンプを用いて0.7～740 MPaまで圧力を変化させて静的条件下で圧密を行った。成形用セル内は、粉体層内の空気が圧密を妨げない

Table 6.1 Properties of tested powders

Properties	Powder A	Powder B	Powder C
Mass median diameter Dp50 (μm)	5.3	17	63
True density, ρ_t (kg/m^3)	1020	1020	1020
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	68.0	68.0	68.0
Degree of α type structure ⁺ x_{α} (%)	16.7	15.9	5.3
Degree of β type structure ⁺ x_{β} (%)	83.3	84.1	94.7

(+) Calculated from Eqs.(5-2), (5-3)

Table 6.2 Experimental conditions

Amount of powder (mg)	100.0
Compression pressure, P (MPa)	0.7～740
Environmental temperature, t ($^{\circ}\text{C}$)	-15, 5, 18

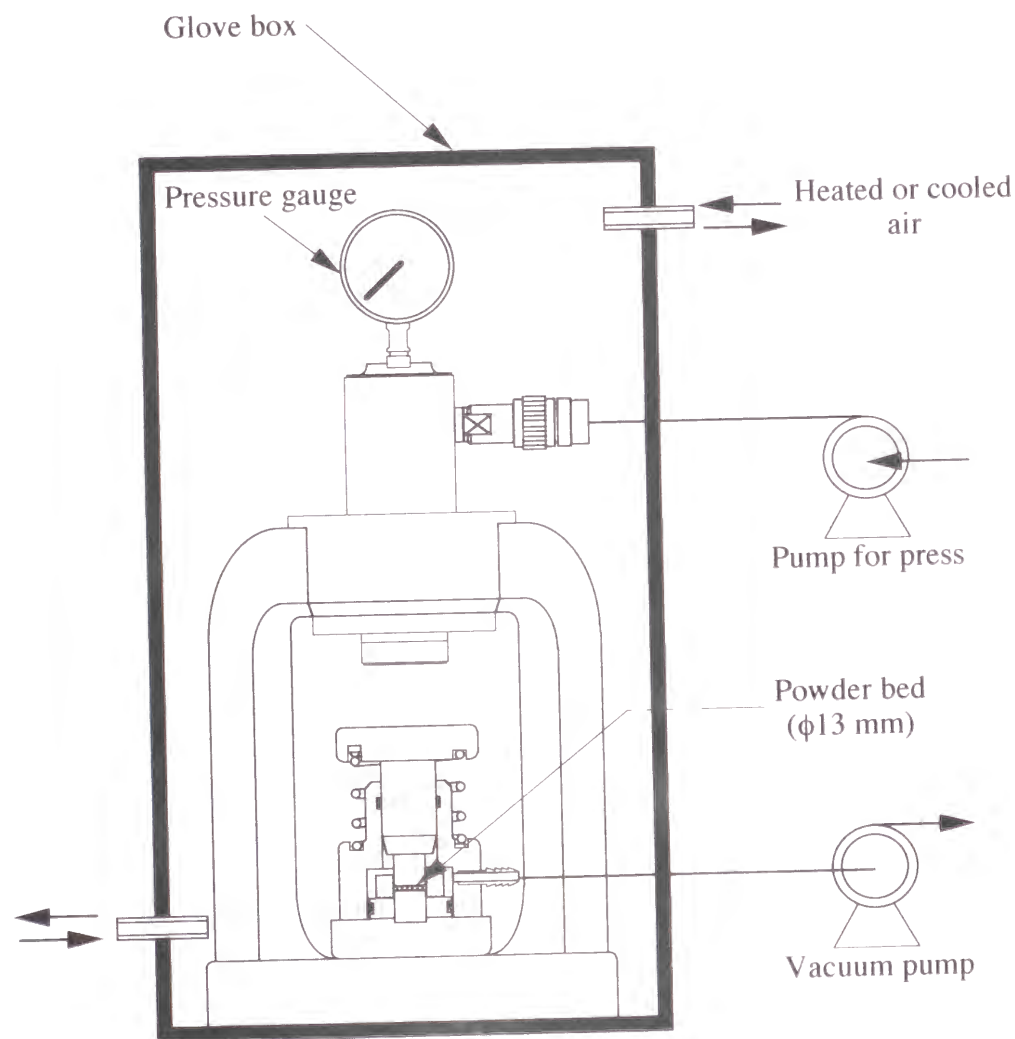


Fig.6.1 Schematic diagram of experimental set-up

よう真空ポンプによって減圧した。また、圧縮装置（島津製 SSP-10A）は加熱または冷却された空気が循環するグローブボックス内に設置されており、圧密を行う際の環境温度を一定に保持できるようになっている。実験条件はTable 6.2に示す通りである。

圧密特性は、粉体層のかさ密度と結晶構造から評価した。かさ密度は粉体層の重量及び体積から算出し、結晶構造は第5章でも使用したCuK α 線を用いたX線回折装置（理学 Rint/s）によって計測した。

6.1.2. 実験結果及び考察

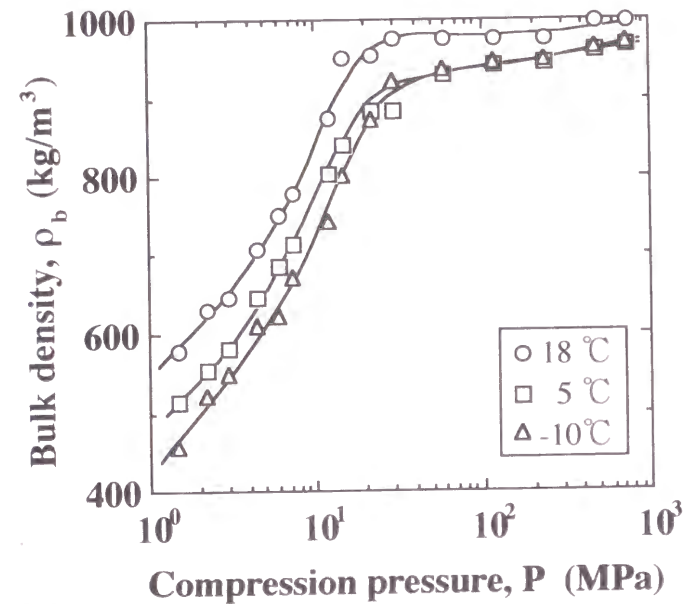
Fig.6.2に各環境温度における粉体層のかさ密度と圧縮圧力の関係を試料粉体ごとに示す。いずれの温度の場合も圧縮圧力の増加にともない粉体層のかさ密度は増加し、真密度 1000 kg/m³へと漸近している。また、いずれの試料粉体においても、同一圧力では温度が高いほど大きなかさ密度を持つ粉体層が形成されている。環境温度による粉体層のかさ密度変化の違いは粒径が小さいPowder Aで最も顕著に現れているのに対し、粒径の大きいPowder Cでの差は小さい。したがって、比較的粒径の大きなトリステアリン粉体を圧縮成形する方が、環境温度の影響を受けにくく、安定した成形品を得られると考えられる。

Fig.6.2で得られた圧縮曲線から一定のかさ密度を持つ成形品を得るのに必要な圧縮エネルギー E を次のEq.(6-1)を用いて算出した。

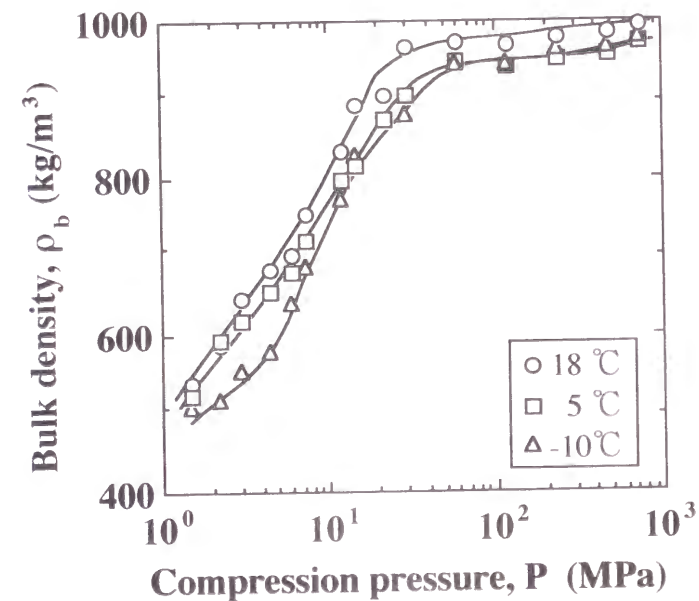
$$E = \int_{1/\rho_{b0}}^{1/\rho_b} P d(1/\rho_b) \quad (6-1)$$

但し、圧力 $P=0$ における粉体層のかさ密度はタッピングを行った時のかさ密度 ρ_{b0} に等しいと近似した。

計算結果をFig.6.3に示す。いずれの試料についても環境温度が高いほど、小さな圧縮エネルギーを投入するだけで、一定

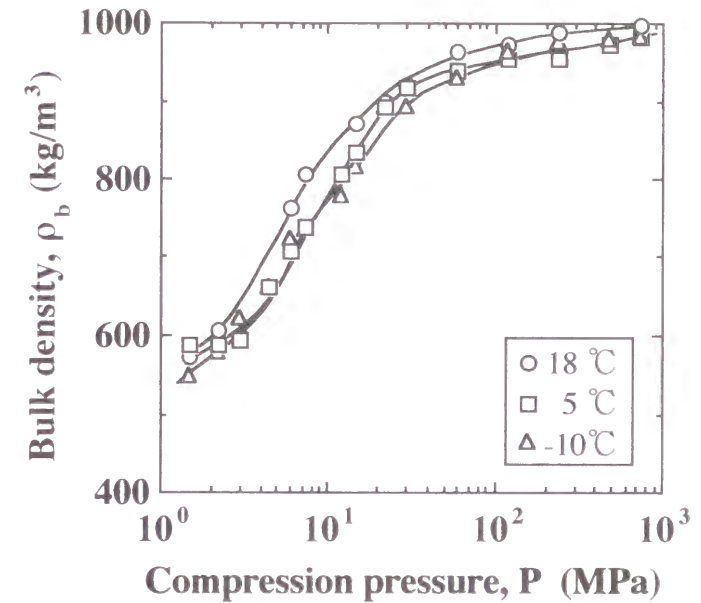


(a) Powder A



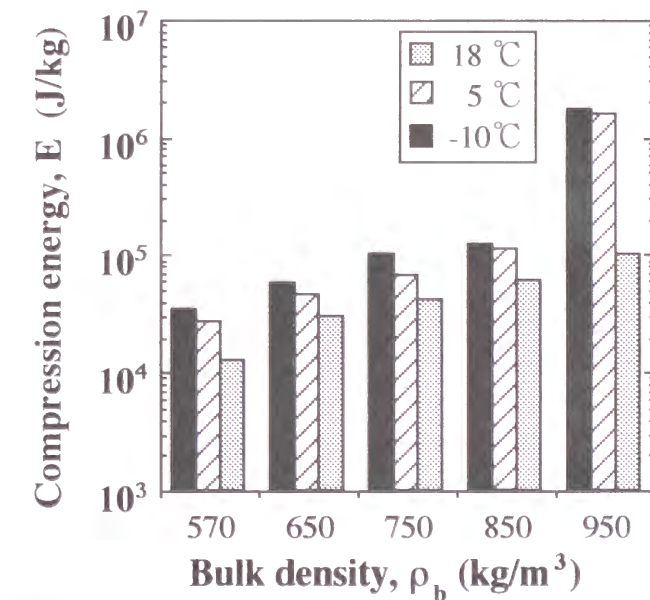
(b) Powder B

Fig.6.2 Bulk density of the powder bed as a function of the compression pressure



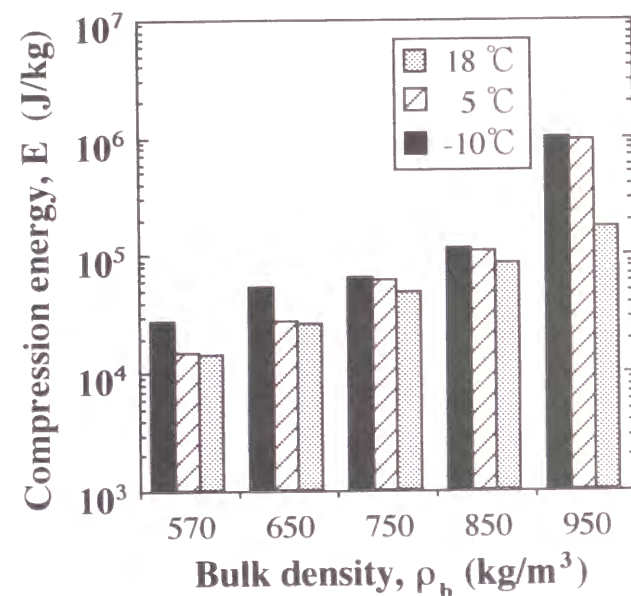
(c) Powder C

Fig.6.2 Bulk density of the powder bed as a function of the compression pressure

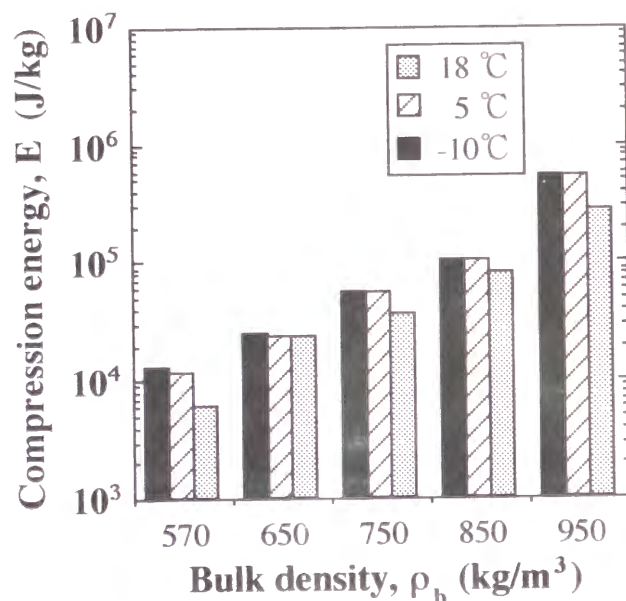


(a) Powder A

Fig.6.3 Relationship between bulk density of the powder bed and compression energy



(b) Powder B



(c) Powder C

Fig.6.3 Relationship between bulk density of the powder bed and compression energy

のかさ密度の成形品が得られている。特に、この傾向は粒径の小さなPowder A, Bを用いて大きなかさ密度の粉体層を得ようとする場合に現れている。温度18℃においてPowder Aを用いてかさ密度950 kg/m³の成形品を得る場合には、-10℃の1/10以下のエネルギーしか必要でないことが分かる。

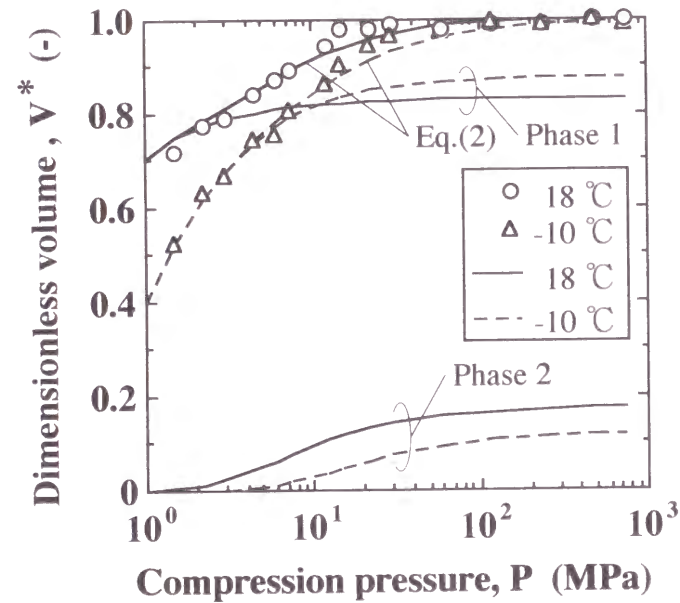
このような圧密特性の環境温度依存性をCooperらの式²⁾を用いて考察する。Cooperらは圧密時の無次元化体積 V^* は次式で近似できると報告している。

$$V^* = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_t} = a_1 \exp(-k_1/P) + a_2 \exp(-k_2/P) \quad (6-2)$$

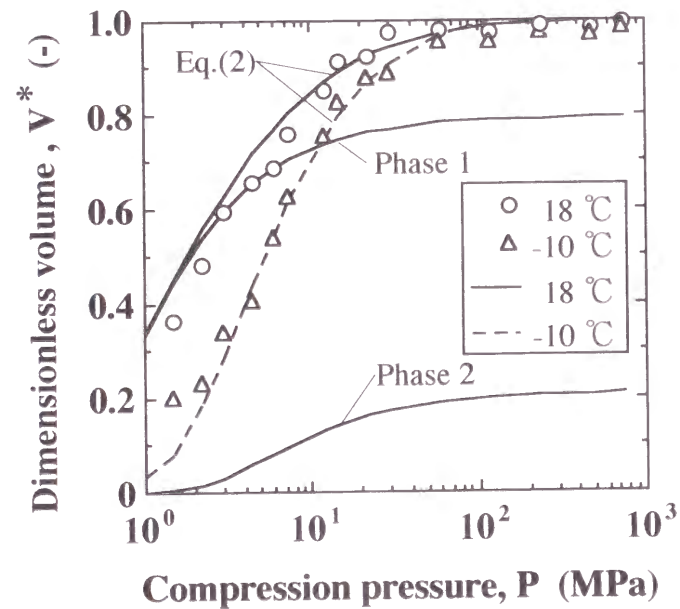
ここで、 V_0 は試料1 kg当たりの $P=0$ における体積 ($=1/\rho_{b0}$)、 V_t は試料1 kg当たりの $P=\infty$ における体積である ($=1/\rho_t$)。右辺第一項は粉体層内の大きな空隙が充填される過程 (Phase 1) における体積変化を示し、第二項は小さな空隙が充填される過程 (Phase 2) における体積変化を示している。また、定数 a_i は圧密過程中的各過程が占める割合を表し、定数 k_i はPhase i が最大の確率密度をとる圧力である。

非線形の最小自乗法をEq.(6-2)に適用して4つの定数の値を算出した。尚、Phase 1はPhase 2より低圧で生じ始めるものとし、 $k_1 < k_2$ であるとした。Fig.6.4に圧力 P と無次元化体積 V^* の関係を表す近似曲線の一例を示す。いずれの試料、環境温度についてもEq.(6-2)によって実験結果は十分に近似できることが確認される。また、Phase 1の過程がほぼ完了した後にPhase 2が始まることが分かる。尚、Powder Bについては-10℃の場合、Powder Cについては、すべての環境温度において、Phase 1を示す近似曲線だけで実験結果を近似できた。

これら近似曲線中の定数 a 及び k と環境温度の関係をそれぞれFig.6.5及びFig.6.6に示す。温度が高くなるにつれて、 a_1 の値は減少し、それに伴い a_2 の値は増加している。このことから、環境温度が高くなると圧密過程でPhase 2の過程が占める割合は高くなると言える。また、定数 k については、環境温度が高く

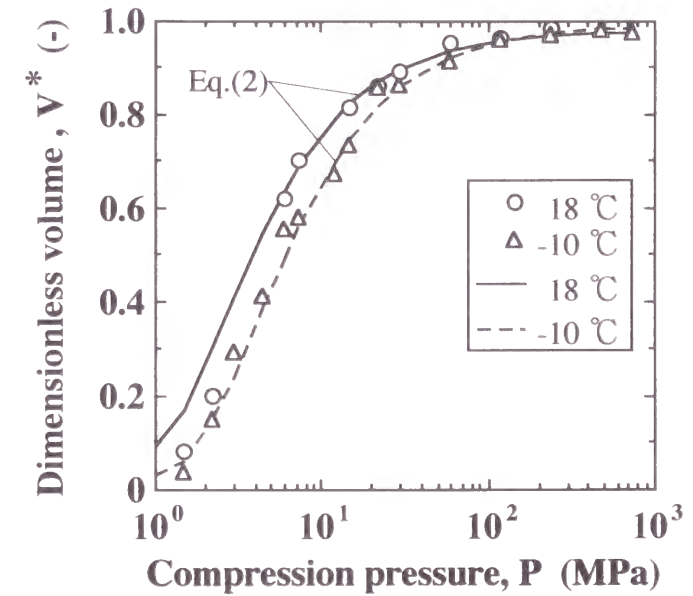


(a) Powder A



(b) Powder B

Fig.6.4 Comparison between experimental data and calculated results based on Cooper's model for dimensionless volume



(c) Powder C

Fig.6.4 Comparison between experimental data and calculated results based on Cooper's model for dimensionless volume

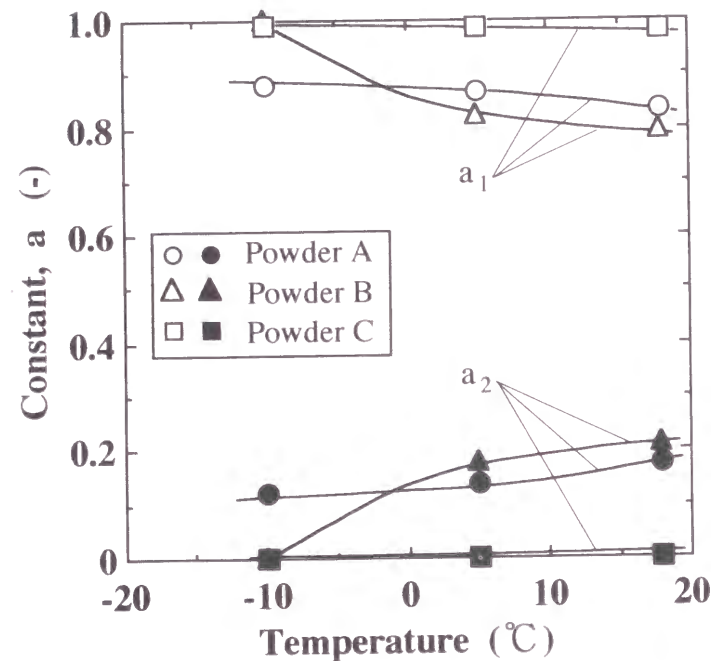


Fig.6.5 Constant, a , as a function of the environmental temperature

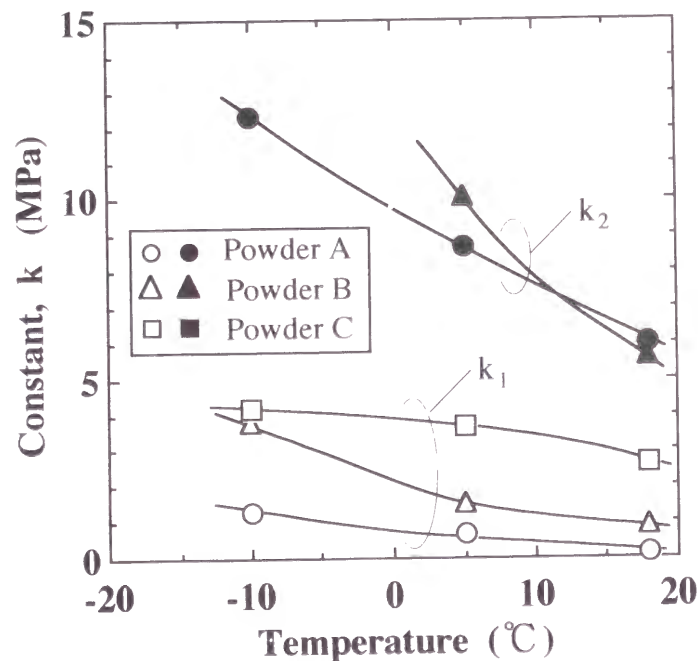


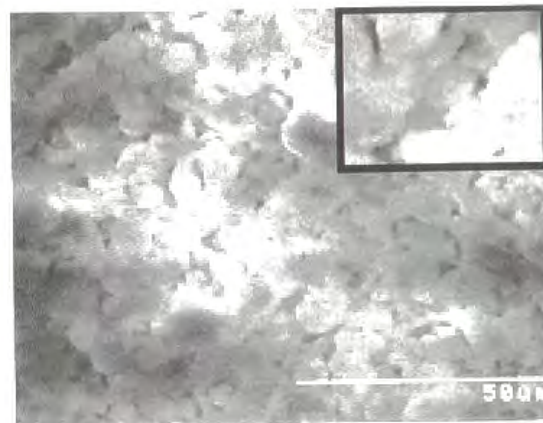
Fig.6.6 Constant, k , as a function of the environmental temperature

なるにしたがって k_1 、 k_2 共に減少しており、Phase 1,2のいずれの過程も、温度が高くなるにつれてより低い圧力から生じることを表している。

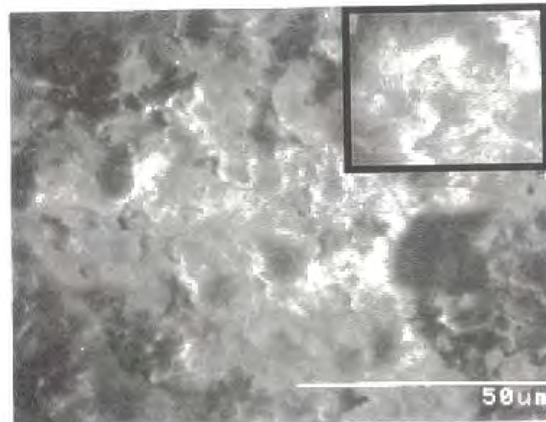
Fig.6.7にPowder Aを -10°C で圧密した時の粉体層の断面のSEM写真を示す。Phase1のみが生じている1.5 MPaにおける粉体層とPhase 1の割合がほぼ一定となる12 MPaにおける粉体層は共に粒子の形状を残している。また、12 MPaでは粒子の変形や破壊が進行していることが確認される。それに対し、Phase2の占める割合が一定となる120 MPaでは粒子の形状は消失している。このことから、本実験におけるPhase1は粒子の再配列及び変形、破壊によって粉体層内の大きな空隙が消失する過程であり、Phase2は粒子形状が消失することによって空隙が充填される過程であると考えられる。この結果は、セラミックなどの脆性粒子を圧密した場合²⁾に各過程において生じる現象とは異なっている。したがって、粒子の種類、物性によってCooperの提案した各過程において生じる粉体層内の現象は異なると言える。

Fig.6.8に圧縮圧力と圧縮後の粉体層の α 型結晶構造成分の割合 x_{α} の関係を示す。尚、各結晶構造成分の割合の算出は第5章で示した方法で行った。粒径の小さなPowder A, Bでは10 MPaまでの低い圧力域で α 型の結晶構造成分が増加し、その後、圧力が増加しても結晶構造にほとんど変化は現れていない。それに対して、Powder Cの場合、圧力にかかわらず結晶構造は元試料の構造からほとんど変化していないことが分かる。また、ペレットを圧密した場合もPowder Cの場合と同様に結晶構造変化は見られなかった。さらに、いずれの試料についても結晶構造変化と環境温度には明確な関連は見られない。すなわち、圧密による結晶構造変化は粒径には依存するが、環境温度には依存しないと言える。

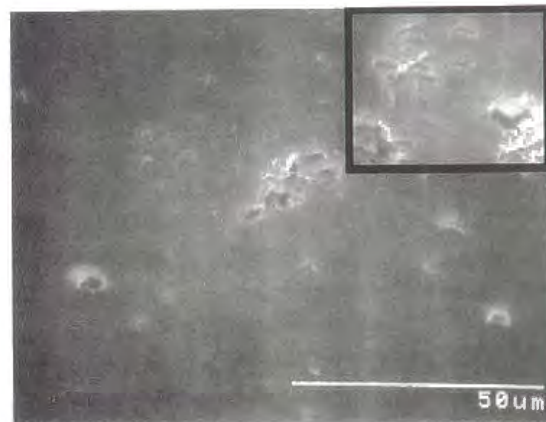
第5章でも述べたように、トリステアリンは、環境温度の増加に伴い、融点以下では β 型へと相転移し、溶融後に急冷されることにより α 型の結晶構造となる。したがって、粉体層の結晶構造は低圧力域で α 型に変化することから、圧密過程における粒子



(a) 1.5 MPa

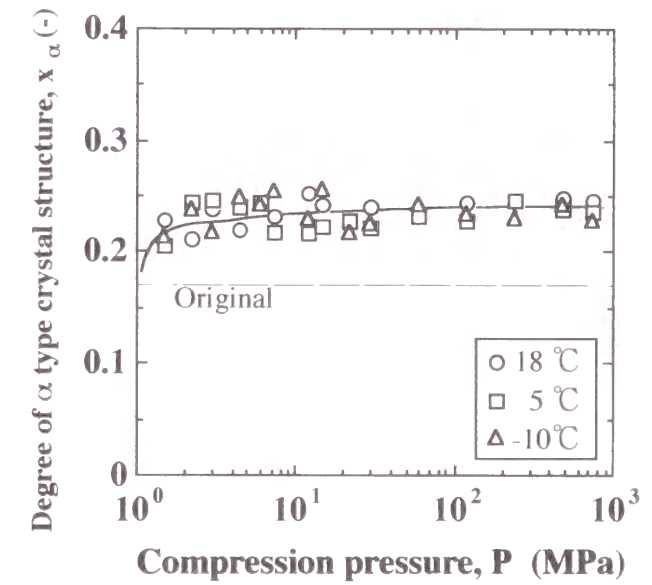


(b) 12 MPa

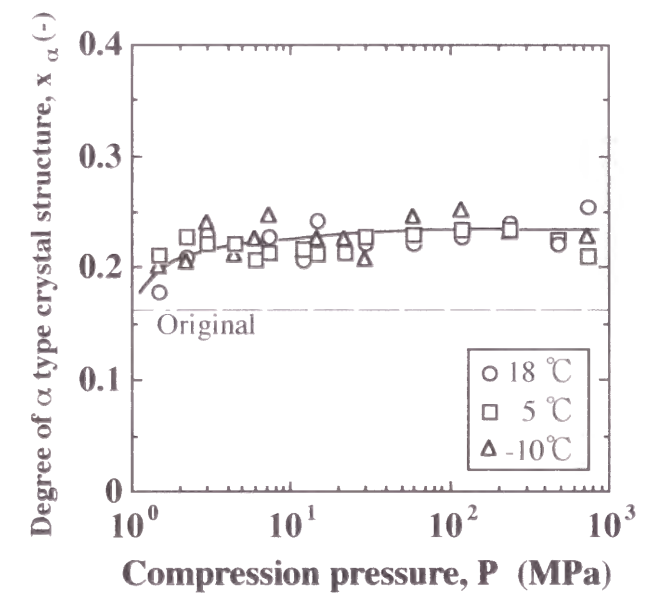


(c) 120 MPa

Fig.6.7 Vertical sectional views of the powder bed for Powder A at -10 °C ($\times 1000$)

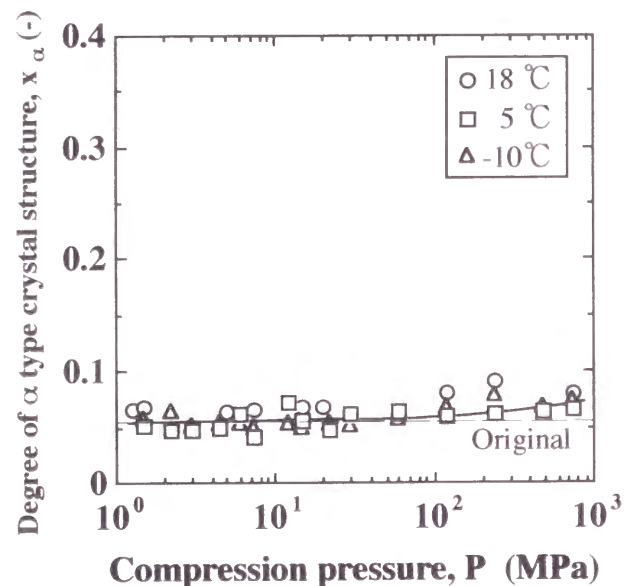


(a) Powder A



(b) Powder B

Fig.6.8 Degree of α type crystallinity as a function of the compression pressure



(c) Powder C

Fig.6.8 Degree of α type crystallinity as a function of the compression pressure

の溶融は圧縮圧力の低い領域、すなわち、かさ密度が小さい時に生じていると考えられる。さらに、Eq.(6-2)によるかさ密度変化の近似曲線と対応させると、この圧力域はPhase 1が支配的に進行する部分に相当する。よって、圧密における粒子の溶融は粒子が再配列する時に粒子同士が摩擦することによって生じると考えられる。また、Phase 2に相当する圧縮圧力領域では結晶構造変化がほとんど見られないことから、粒子形状が消失するのは、粒子の溶融に起因するものではないと考えられる。粒径が大きいPowder Cで結晶構造の変化がほとんど見られなかったのは初期充填率が高く、粒子が再配列する時の粒子移動距離は小さく、また、全接点数も少ないために再配列過程における摩擦熱の発生が小さくなったことに起因すると考えられる。このことは、粒子接触点が存在しないペレットにおいて、結晶構造変化が見られなかったこととも一致する。以上から、圧密特性が環境温度によって変化するのは、環境温度が変化することによって、粒子の溶融に必要な熱量が変化するためではないと言える。また、高圧力域での結晶構造変化がほとんど見られなかったことから、Phase 2において粒子形状が消失するのは、粒子の溶融に起因するものではないと考えられる。衝突によって高荷重域において粉体層が真密度近傍まで緻密化する場合には粒子の溶融が関与するという結果とは異なっており、力学的エネルギーの投与の仕方によって緻密化を支配する素過程が異なることが示唆される。

そこで、これらを確認するために、トリステアリンの機械的物性の温度依存性を微小圧縮試験機（島津製 MCTM-50）を用いて測定した。尚、圧壊実験は各環境温度で10~50μmの粒子30個について行った。Fig.6.9に試料粒子単体を微小圧縮試験機で圧壊した時の変形量と圧縮荷重の関係を示す。圧縮荷重の増加に伴い粒子は変形し、Fig.6.9中の中実点で破壊される。-10℃の場合、変形量と圧縮荷重の関係は破壊されるまで直線関係が得られるのに対し、5℃、18℃では両者の関係は2本の直線で近似されることが分かる。第4章で述べたように、粒子が弾性変形し

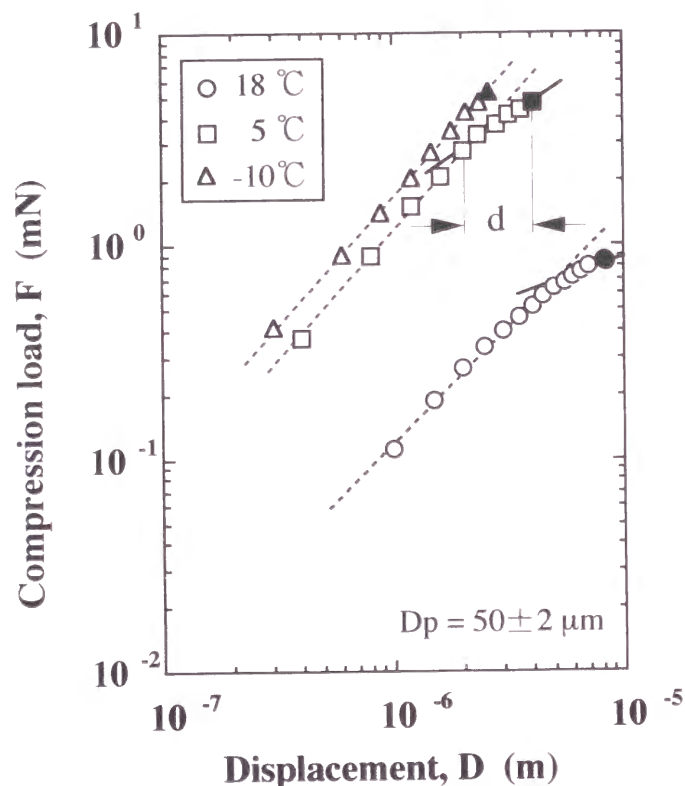


Fig.6.9 Relationship between compression load and displacement
(Measured by Shimadzu MCTM-50)

ているならば、Fig.6.9中の破線の勾配は3/2となるはずである。一方、実験結果に最小自乗法を適用して算出した破線の勾配の平均値は、1.2であり、ほぼ理論値に近い値となっている。このことから、-10℃では、粒子が破壊されるまでほとんど弾性変形の挙動しか見せないのに対し、温度が高くなると、粒子は弾性変形後に塑性変形を生じてから破壊されることが分かる。

いま、2本の直線の交点である降伏点における変形量と破断点における変形量の差をdとする。粒子径D_pに対するdの割合d/D_pの値と環境温度の関係をFig.6.10に示す。環境温度が高くなるに伴い、d/D_pの値は増加している。すなわち、トリステアリン粒子は、環境温度が高くなるほど、粒子の変形過程における塑性変形の割合が高くなると言える。また、Fig.6.11に示すようにd/D_pと環境温度の間には次式のようなアレニウスの関係がほぼ成立している。これにより塑性変形に要するエネルギー変化は4.4×10⁴ J/molとなる。

$$d/D_p = 15.2 \exp(-4.4 \times 10^4 / RT) \quad (6-3)$$

Fig.6.12に降伏応力P_yと粒子体積の関係を環境温度毎に示す。尚、図中の直線は破壊強度と粒子体積の関係³⁾が降伏応力と粒子体積の関係にも適用できるものとし、次式を用いて近似した結果である。

$$P_y = P_{y0} \left(\frac{V_p}{V_{p0}} \right)^{-1/n} \quad (6-4)$$

但し、V_{p0}は無次元化のための任意に決めた基準粒子体積、P_{y0}は体積V_{p0}の時の降伏応力である。降伏応力と粒子体積の関係はEq.(6-4)によって十分近似できることが確認される。また、環境温度が高くなるにつれて、降伏応力は小さくなっている。このことから、トリステアリン粒子は、環境温度が高くなるほど、より低い圧力で塑性変形を生じ始め、小さい応力で降伏すると考えられる。

以上のように、環境温度によってかさ密度変化に違いが生じ

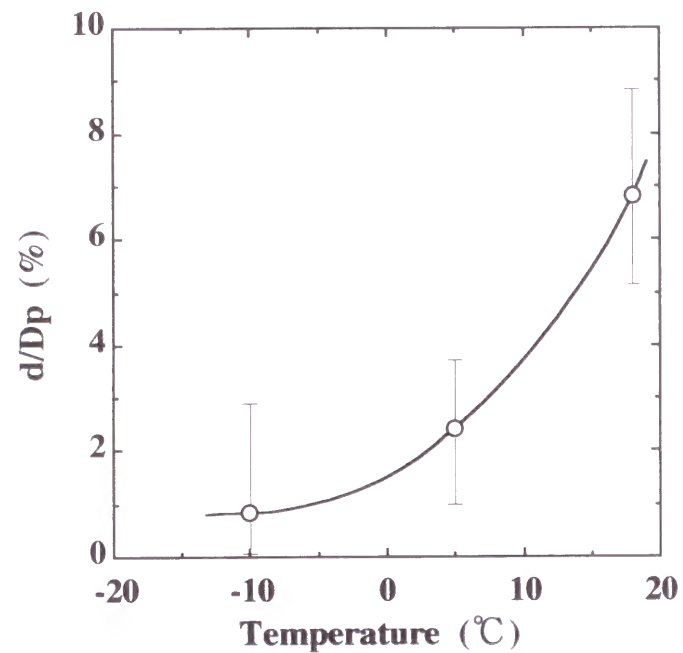


Fig.6.10 Relationship between environmental temperature and the ratio of plastic deformation, d, to particle diameter

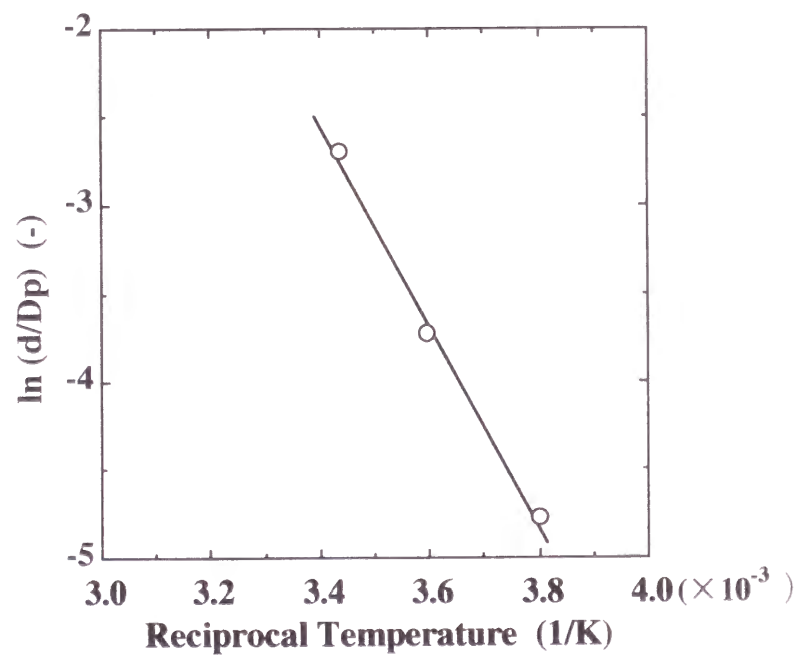


Fig.6.11 Arrhenius plot

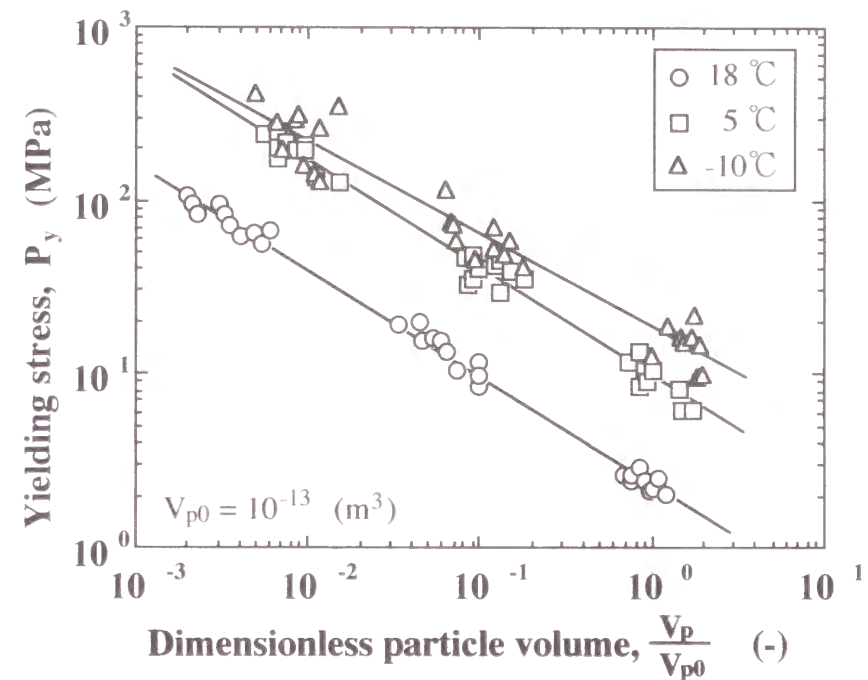


Fig.6.12 Relationship between yielding stress and dimensionless particle volume

たのは、環境温度が高くなるに伴いトリステアリン粒子がより低い圧力で塑性変形を生じ、また、変形過程におけるその割合も大きくなるためと考えられる。

6.2 圧密特性に及ぼす粒子表面性状の影響

6.2.1 実験方法

試料粉体は、立方晶の三酸化二アンチモン粉体（日本精鉍製）であり粒子表面に硫酸基（ $-\text{SO}_4$ ）が存在するPowder Dとこれを水酸化ナトリウム水溶液で処理し、硫酸基を水酸基（ $-\text{OH}$ ）で置換したPowder Eの2種類を使用した。これら試料の中位径は共に $4.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、その粒度分布もほぼ等しくなっている。元素分析及び表面分析の結果を併せてTable 6.3に示す。元素分析の結果から水酸化ナトリウム水溶液処理による亜アンチモン酸塩（ $x\text{ Na}_2\text{O}\ y\text{ Sb}_2\text{O}_3\ z\text{ H}_2\text{O}$ ）の生成は確認されず、さらに、粒子形状変化も結晶構造変化も処理前後で見られなかった。よって、両試料の違いは硫酸基の有無以外にはほとんどないと言える。また、Fig.6.13に両試料の灼熱減量変化（理学製 TAS-100による）を示す。水酸化ナトリウム水溶液で処理したPowder Eの方が未処理のPowder Dよりも低温で減量が始まり、その減量幅も大きくなっている。Powder Dでは表面の硫酸基の誘起効果もたらす分極によって生じた静電場に水分子が吸着されるため、この効果が得られないPowder EよりもPowder Dの方が水分子との結合力は大きくなっていると考えられる⁴⁾。したがって、Powder Eの方がより低温で吸着水の脱着による減量が始まっていると考えられる。

6.1.1節で使用した実験装置を用いて6 MPaで予圧密をした後、均等に静的条件下で単軸圧密を行った。尚、実験条件はTable 6.4に示す通りである。

圧密特性は、粉体層を構成する粉体の粒度分布と結晶構造から評価した。粒度分布の測定は、0.2 wt%ヘキサメタリン酸ナト

Table 6.3 Properties of tested powder

Properties	Powder D	Powder E
MMD, Dp_{50} (μm)	4.1	4.1
Sb (%) *	83.4	83.4
Pb (%) *	0.01	0.01
Cl^- (ppm) **	0.05	0.05
SO_4^{2-} (%) **	0.006	0.000

* Measured by XPS

** Measured by ion exchange chromatography

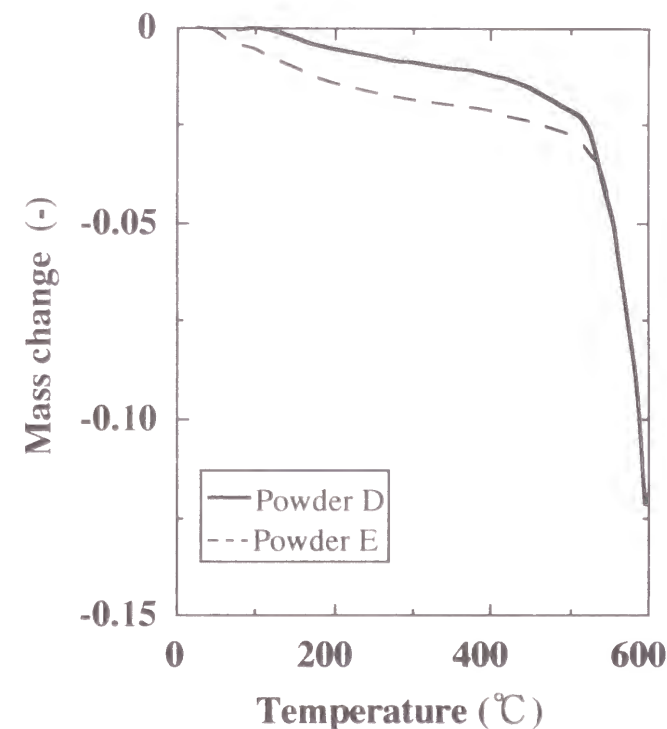


Fig.6.13 Ignition loss as a function of the temperature under nitrogen atmosphere

リウム水溶液中で粒子を超音波分散機とスターラーによって3分間、攪拌、分散した後、レーザー散乱・回折式粒度分布測定機（島津製 SALD-1100）を用いて計測した。結晶構造はCuK α 線を用いたX線回折装置（島津製 XD-610）によって計測した。

6.2.2 実験結果及び考察

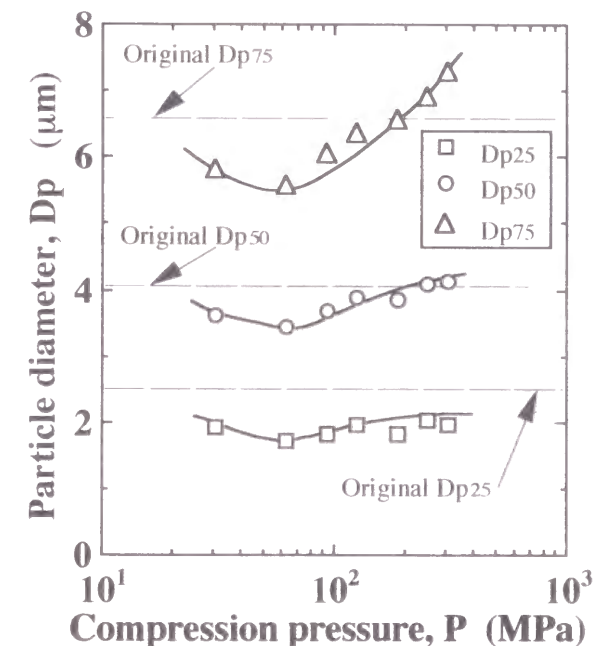
圧密による粒子の粒度分布変化として粉体の積算ふるい下分布を求め、その25, 50, 75%径を粒度分布を表す代表値とし、これらと圧縮圧力の関係をFig.6.14に示す。いずれの試料も圧縮圧力が増加するに伴い、各粒径は一旦減少した後、増加に転じる。さらに、Powder Dでは約50 MPa、Powder Eでは約120 MPaで粒径の増加が始まっており、造粒現象はPowder Dの方が小さな圧縮圧力で現れ始め、その粒径もPowder Dの方が大きくなっている。

Fig.6.15に圧縮後の粉体層のXRDピークチャートの一例を示す。圧縮荷重の大きさによらず立方晶のピークしか見られず、斜方晶への相転移は観察されなかった。このチャートからピークの半値幅を求め、Eq.(6-5)で表されるScherrerの式⁵⁾から (hkl)面に垂直な方向からの結晶子径 D_{hkl} を算出した。

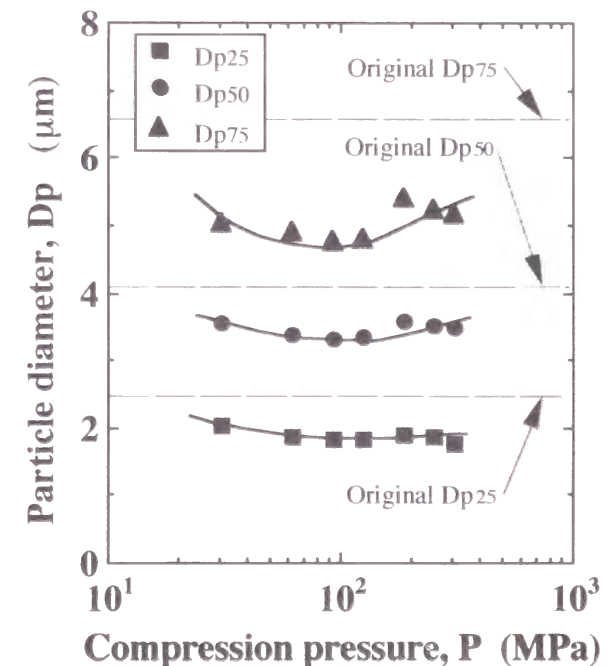
$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (6-5)$$

ここで、 λ はCuK α 線の波長、Bは半値幅、 θ は回折角を表す。

立方晶の (622) 面に垂直な方向からの結晶子径 D_{622} と圧縮圧力の関係をFig.6.16に示す。Powder Eでは、単調に結晶子径が減少し、非晶質化が進行しているのに対し、Powder Dでは 1.0×10^2 MPaから結晶子径が増加し、再結晶化が見られる。さらに同一圧力で比較すると、常にPowder Dの方が結晶子径は大きく、高い結晶性を有していることが分かる。このことから、Powder Dでは、非晶質化を伴う造粒以外に再結晶化による粒子の合一などが生じるために、Powder Eよりも低い圧力で粒径の増大が生じていると考えられる。



(a) Powder D



(b) Powder E

Fig.6.14 Particle diameters as a function of the compression pressure

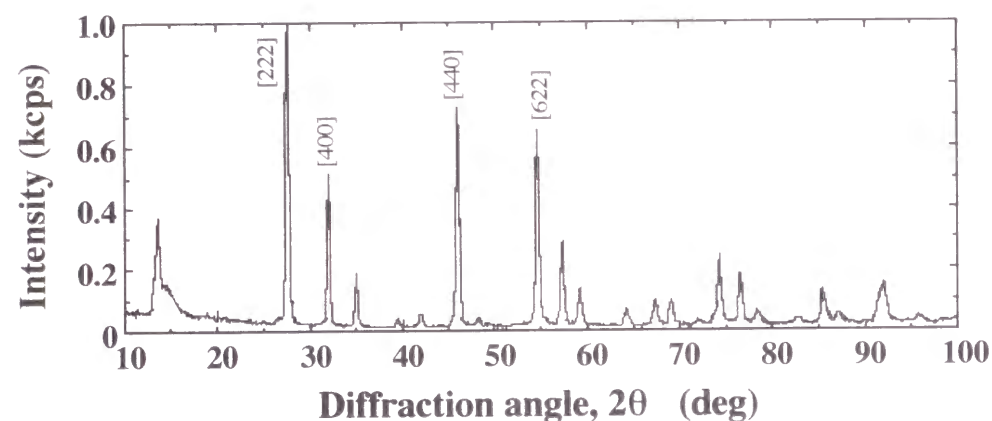


Fig.6.15 XRD peak chart of Powder D after compaction (120 MPa)

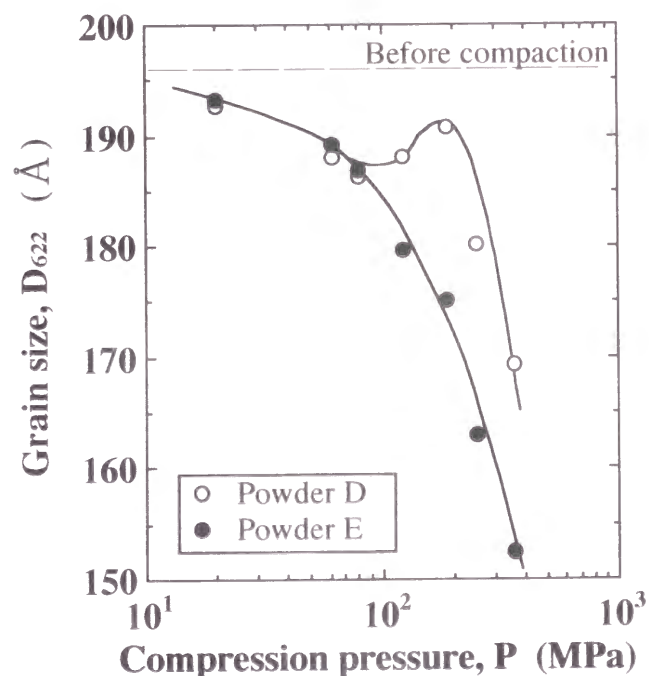


Fig.6.16 Grain size, D_{622} as a function of the compression pressure

以上のように圧密時の粒子性状（粒子径、結晶構造）の変化に硫酸基の有無が影響を与えることが確認できる。この原因の一つとして以下のような点が上げられる。造粒や再結晶化が生じるためには粒子間で新たな結合が生じなければならない。粒子間で生じる新たな結合の一つとしてオレーション反応⁶⁾による粒子間結合が挙げられる。これは、酸化物粒子表面の水酸基同士が脱水反応を生じ、新たに金属原子-酸素原子間の結合が生じるというものである。Powder D中の硫酸基は、粒子の表面官能基として二座配位しているものと考えられる。しかし、硫酸アンチモンは容易に水に溶解することが知られており⁷⁾粒子表面に配位している硫酸基は粒子間の微量な凝縮水などに溶解し、硫酸が生成され、また、硫酸基が配位していた位置には水酸基が生じると考えられる。Powder Dでは強力な脱水触媒となる硫酸が存在するために、水酸基同士のオレーション反応が促進され、新たな金属原子-酸素原子間の結合が生じやすく、硫酸基が存在しないPowder Eより小さな圧縮圧力で造粒や再結晶化が生じたと考えられる。

このことを第2章において述べた実験結果、すなわち、分級機壁に生じた固着層中に含まれる硫酸成分がもとの試料粉体のそれよりも高くなっているという実験結果に適用すると、硫酸基を表面に持ち、造粒現象を生じやすい粉体が選択的に固着層を形成していたと予想される。

6.3. 結言

トリスチアリン粉体を用いて、低融点・高分子粉体の圧密特性の環境温度依存性及び粒子物性の環境温度依存性を実験的に検討し、以下のような結果が得られた。

- ① 環境温度が高いほど、より小さな圧縮圧力・圧縮エネルギーで高密度の圧縮成形品が得られる。

- ② 粒径の大きな粒子の方が、かさ密度変化の環境温度依存性は小さい。
- ③ トリステアリン粉体のかさ密度変化をCooperらの式を用いて近似すると、粒子の再配列及び変形・破壊過程と粒子形状消失過程に分割できる。
- ④ 圧密による結晶構造変化は環境温度には依存せず、粒径の小さな試料では低圧力域から α 型の結晶構造へと変化する。
- ⑤ トリステアリン粒子は環境温度が高いほど、より低い圧力から塑性変形を生じ始め、また、変形過程における、その割合は高くなる。

以上の実験結果から、圧密特性の環境温度依存性は、環境温度が変化することで粒子の溶融に必要となるエネルギーが変化するために生じるのではなく、環境温度によって粒子の機械的物性が変化することに起因すると考えられる。

さらに、無機酸化物粉体の圧密時の性状変化に及ぼす表面官能基の影響を検討した結果、以下のような結論が得られた。

- ⑥ 硫酸基を表面に持つ三酸化二アンチモン粉体の方が低圧縮圧力から造粒を生じ始め、また、硫酸基を持つ粒子でのみ結晶性の増加が見られる。
- ⑦ 硫酸基を持つ三酸化二アンチモン粉体の方が造粒現象を生じやすい原因の一つとして硫酸触媒が粒子表面におけるオレーション反応を促進することが挙げられる。

使用記号

a_i : fraction of Phase i compaction process	(-)
B : full-width at half maximum	(rad)
d : displacement at plastic deformation process	(μm)
D : displacement of particle deformation	(μm)

D_{hkl} : grain size from (hkl) crystal face	(m)
D_p : particle diameter	(μm)
D_{p25} : 25% diameter of cumulative undersize distribution	(μm)
D_{p50} : mass median diameter	(μm)
D_{p75} : 75% diameter of cumulative undersize distribution	(μm)
E : compression energy	(J/kg)
F : compression load	(N)
k_i : pressure where the Phase i process occurs with greatest probability	(MPa)
n : coefficient of uniformity	(-)
P : compression pressure	(MPa)
P_y : yielding stress of tristearin particle	(MPa)
P_{y0} : yielding stress of tristearin particle at $V_p=V_{p0}$	(MPa)
R : gas constant	(J/K · mol)
t : temperature	($^{\circ}\text{C}$)
T : temperature	(K)
V : specific volume of powder layer ($=1/\rho_b$)	(m^3/kg)
V_0 : specific volume of powder layer at $P=0$ ($=1/\rho_{b0}$)	(m^3/kg)
V_p : particle volume	(m^3)
V_{p0} : arbitrary particle volume	(m^3)
V_t : specific volume of powder layer at $P=\infty$ ($=1/\rho_t$)	(m^3/kg)
V^* : dimensionless volume of powder layer	(-)
x_α : degree of α type crystal structure	(%)
x_β : degree of β type crystal structure	(%)
λ : wave length of $\text{CuK}\alpha$ radiation	(m)
θ : diffraction angle	(deg)
ρ_t : true density of tristearin	(kg/m^3)
ρ_b : bulk density of powder layer	(kg/m^3)
ρ_{b0} : bulk density of powder layer at $P=0$	(kg/m^3)

Subscript

- 1 Phase 1
- 2 Phase 2

引用文献

- 1) M. Otsuka, T. Matsumoto, S. Higuchi, K. Otsuka and N. Kaneniwa : *J. Pharm. Sci.*, 84, 614 (1995)
- 2) A. R. Cooper and L.E. Eaton : *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 97 (1962)
- 3) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 諸岡成治 : "微粒子工学", p.12, オーム社 (1992)
- 4) 佐藤護郎 : 触媒, 14, 134 (1972)
- 5) B.D. Culity : "Element of X-ray diffraction", p.94, Agune (1980)
- 6) 向井田健一, 佐藤孝志, 渡辺治夫 : 粉体に関する討論会講演要旨集, 108 (1987)

第7章 結 論

新素材や新しい複合材料への要求が高まるにつれて、粉体材料の高機能化・多機能化が求められており、様々な手法を用いた粉体のファイン化が試みられている。このような粉体のファイン化を実現するために、粉体プロセスにおける微粒子操作に対する要求は益々高度になっている。しかし、粉体プロセスにおける微粒子操作は、粒子-粒子間あるいは粒子と装置壁面との相互作用に加え、温湿度等の環境条件が複雑に絡み合う複合現象を取り扱う操作であるために、現象を支配する因子を確実に把握することは困難である。その結果、有効な対策が施せない場合が多々ある。

粉体の付着、閉塞、固着といったトラブルは、粉体プロセス内における粒子の衝突による粒子性状変化に起因するトラブルであり、粒子複合法の一つである機械化学的粒子複合法も粒子の衝突による性状変化を積極的に応用した方法である。このように衝突による粒子の性状変化は、粉体プロセスにおいて重要な現象であるにもかかわらず、これを定量的に評価し、粒子物性との関連について検討した報告はほとんど見られない。

本論文では、付着、閉塞、固着といったトラブルを防止するための指標や機械化学法による粒子複合法条件を決定する指針を得るために、衝突による粒子性状変化を定量的に評価する手法を確立し、粒子物性等が粒子性状変化に与える影響を明らかにした。得られた主な結果は以下に示す通りである。

第2章では、三酸化二アンチモン粒子を用い、壁面衝突時に形成される粉体層の粒度分布変化を詳細に検討し、併せて壁面材質の違いが粒度分布変化に与える影響も検討した。その結果、粉体層の粒度分布変化は、「性状変化しなかった粒子」、「破碎によって生成された小粒子」、「造粒された巨大粒子」それ

ぞれの分布の変化で表せることが分かった。また、粒度分布変化の壁面材質依存性は弾性論に基づく粒子-壁面間衝突時の最大荷重の平均値によって、統一的に評価しうることが明らかとなった。また、衝突による巨大粒子の生成を防ぐためには、ヤング率の小さい壁面材質を使用し、衝突時に粒子に加えられる荷重を小さくすることが効果的であるという結論を得た。さらに、この知見によって工場規模の分級プロセスで生じていた固着層・巨大粒子の生成といった不具合を解決できることを示した。

第3章では、壁面材料よりも変形を生じやすいトリステアリン粒子を用い、壁面衝突時に形成される粉体層の緻密化の定性的機構を把握した。すなわち、壁面に衝突した粒子の内、比較的粒径が小さな粒子のみが壁面に付着・堆積し、そこに粒径の大きな粒子が衝突して加えられた力によって、壁面上の小粒子の性状が変化し、粉体層の緻密化が進行することが明らかとなった。また、粉体層の緻密化はジェット部の気流流速及び衝突させる粉体の粒度を増大させるほど促進されることが明らかとなった。

第4章では、 $k-\epsilon$ モデルを用いて、実験装置内の流れの数値シミュレーションを行い、これに基づき粒子の壁面に対する衝突速度及び衝突角度を求めた。また、第3章において明らかとなった粉体層の緻密化過程をヤング率、破壊強度といった粒子物性を考慮した2粒子衝突モデルによって定式化を行った。その結果、ジェット部の気流流速及び衝突させる粉体の粒度分布の違いによる粉体層の緻密化（粉体層のかさ密度変化）の違いを、数値計算から求められた衝突速度の垂直成分並びに本モデルから算出される有効衝突荷重によって説明することができた。

第5章では、第4章で提案した評価方法の適応範囲を明らかにするために、衝突によっても粒子の性状が変化することのない粒子をトリステアリン粒子に混合添加した粉体の性状変化を検討した。また、性状変化を生じる粒子の機械的物性が性状変化に与える影響についても検討を行った。その結果、異種粒子を混合した粉体の場合も衝突時に形成される粉体層の緻密化を

第4章で提案した有効衝突荷重によって統一的に評価できることが分かった。また、低荷重域における粉体層の緻密化は性状変化を生じる粒子の機械的物性に依存し、ヤング率の小さい粒子ほど、より大きなかさ密度を持つ粉体層が形成されるのに対し、高荷重域における粉体層のかさ密度変化は機械的物性に依存しないことを明らかとした。さらに、粉体層の結晶構造解析から、高荷重域における堆積層の緻密化には粒子の溶融が関与していることが示唆され、このために高荷重域では粉体層の緻密化が粒子の機械的物性に依存しないと結論された。

第6章では、圧密による粉体層の緻密化とそれに及ぼす環境温度の影響を検討した結果、圧密による粉体層の緻密化は、衝突の場合とは異なり、低圧力域では緻密化に粒子の溶融が関与するものの、高圧力域ではほとんど関与していない。また、環境温度が高いほど圧密による粉体層の緻密化が促進されるのは、粒子の溶融に必要な熱量が減少するために生じるのではなく、温度によって粒子の機械的物性が変化するために生じることを明らかにした。さらに、無機酸化物粒子を用い、表面官能基の違いによる圧密特性の違いを検討した結果、圧密における粒子同士の溶着に粒子表面における脱水反応が寄与していることが示唆され、このために表面に硫酸基を持つ酸化物の方が溶着粒子を生成しやすいことが分かった。

以上、本研究で得られた成果について述べた。壁面衝突時に生じる造粒現象ならびに粉体層の緻密化現象は、共に壁面衝突時に粒子に加えられる荷重によって定量的に評価することが可能である。すなわち、粒子や壁材質の機械的物性を測定することにより粉体プロセス操作における固着・閉塞といった粒子の性状変化に係わる諸問題を解決し、また、近年注目を浴びている粒子の複合化や表面改質を行う上においても有効な指針を与えようとする。

しかしながら、本研究の検討内容は、衝突時に固体表面で反応が生じない場合を主に取り扱っており、衝突時に粒子間ある

いは粒子-壁面間の界面において化学反応を生じる場合の性状変化に関しても、今回提案した評価方法によって定量的に把握しうるか否かは不明である。また、本研究では、壁面衝突時の粉体層の緻密化と粒子の機械的物性の相関を示したが、粒子の機械的物性から粉体層の密度変化の絶対値を理論的に算出するまでには至っておらず、物性に基づく相対評価を可能とした段階である。さらに、衝突に起因する粒子性状変化に粒子の溶融が関与することを明らかにすることができたが、その定量的評価法および粒子物性との関連にまでは言及していない。今後、粉体プロセス中の固着・閉塞等の不具合の回避及び粒子複合化の操作条件の選択を理論的に行うためには、今回言及できなかった点に関して詳細に検討していく必要があると考える。

分級や粒子複合化等の粉体プロセスだけではなく、各種の産業分野で問題となる力学的エネルギーによる粒子状物質の性状変化は、一般に予測が困難である。本研究では、衝突あるいは圧縮による無機酸化物及び高分子粒子の性状変化を対象とし、性状変化に与える粒子物性、環境温度等の影響を実験的に検討した。そして、この検討内容が、粉体プロセス中の不具合の防止法や粒子複合化法の指標を与えうることを示すことができた。本研究の成果が粉体プロセスにおける微粒子操作の発展に少しでも貢献できれば幸いである。

Appendices

Appendix A 衝突板-粒子間付着力-粒子除去実験

第2章2.2節において述べたように、衝突時に破碎されて生成する小粒子の分布の変化に与える衝突板材質の影響を衝突板の機械的物性のみで説明することはできない。衝突時の粒度分布変化に影響を与える衝突板の物性として、衝突板-粒子間の付着性の違いが挙げられる。

そこで、各種衝突板-粒子間の付着力の違いを以下のような高速気流による粒子除去実験¹⁾を行い、評価した。Fig.A.1に示すようにコンプレッサーで圧縮された空気を減圧弁で所定圧力に調整し、ジェットノズルから高速で除去対象面に噴射して粒子の除去を行う。Fig.A.2に示すようにジェットノズルは2次元スリット形状を採用した。2.1.1節で使用した三酸化二アンチモン粒子を目開き53 μm の篩から各衝突板上に沈着させて直径5 mmの円形単粒子層を形成し、これを除去対象試料として使用した。ノズルと除去対象試料をFig.A.3のように設置し、ノズル内圧力を $9.8 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-1}$ MPa (ゲージ圧) まで変化させて2秒間エアージェットを噴射させ、粒子の除去を行った。除去後、衝突板上に付着する粉体層の粒度分布を2.1.2節と同様の方法によって測定した。尚、主な実験条件をTable A.1に示す。また、粒度分布測定に必要な分量の粉体を確保するために、同一条件で15回の除去実験を行った。

Fig.A.4にノズル内圧力と衝突板上に除去後も付着している粉体の中位径の関係を示す。いずれの衝突板材質においても、ノズル内圧力が増加するにつれて、衝突板上に残った粉体の中位径は減少している。さらに、いずれの圧力においても、ほう珪酸ガラスを用いた時の方がその他の材質を衝突板とした場合よりも中位径は小さくなっていることが分かる。すなわち、ほ

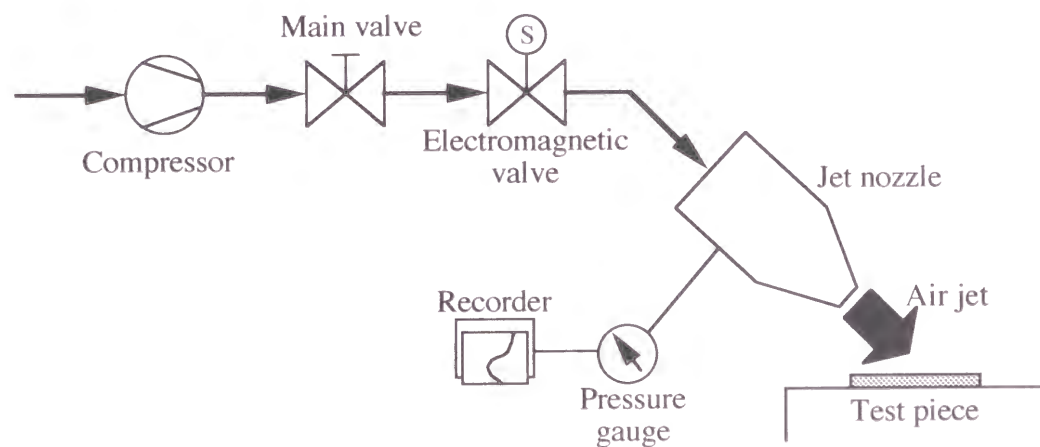


Fig.A.1 Schematic diagram of particle removal set-up

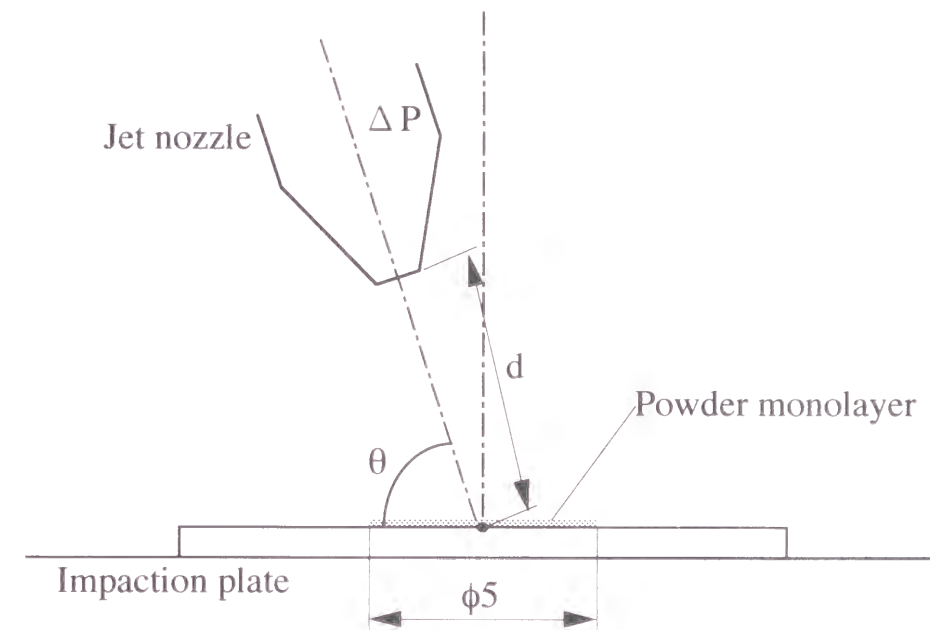


Fig.A.3 Geometric parameters of setting

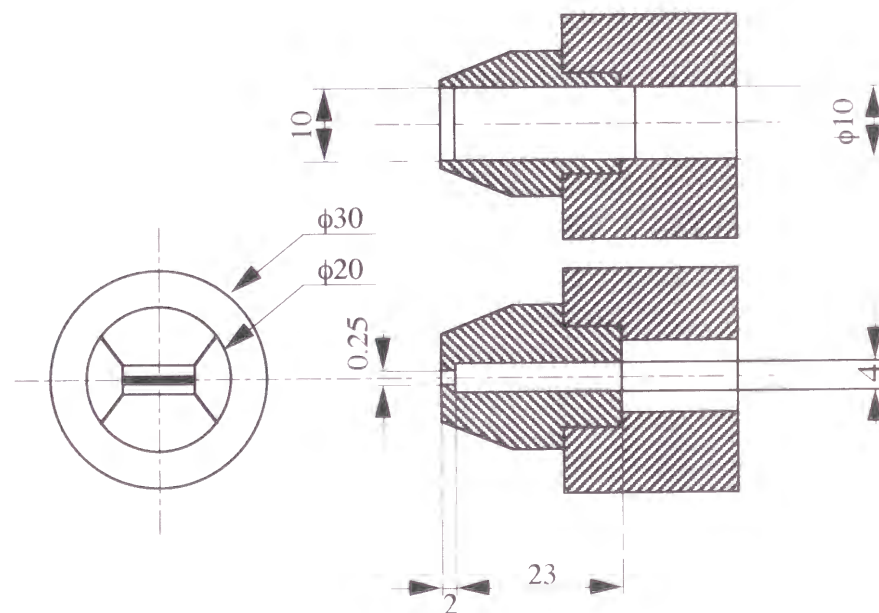


Fig.A.2 Air jet nozzle

Table A.1 Experimental conditions

Air pressure, ΔP	$9.8 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-1} \text{ MPa}$
Impinging angle, θ	90 deg
Distance from jet, d	10 mm
Duration time of jet, t	2 s

う珪酸ガラスの場合、高速気流により比較的粒径の大きな粒子のみが除去されるのに対し、それ以外の材質では粒径の大きな粒子も小さな粒子も壁面に残存していることになる。よって、このことは、三酸化二アンチモン粒子とほう珪酸ガラス板との付着力の方がその他の材質との付着力よりも小さいことを示唆している。

衝突板上に存在する粒子径が衝突板材質によって異なるために、衝突時に破碎されて生成する小粒子の分布の変化に与える衝突板材質の影響を衝突板の機械的物性のみで説明することができなかったと予想される。つまり、Fig.A.5に示すように衝突板上に小粒子だけでなく粒径の大きな粒子までもが存在することで、衝突荷重が小粒子に有効に作用せず、巨大な溶着粒子の生成が妨げられると考えられる。このためにほう珪酸ガラスのみが、その他の衝突板材質とは異なった粒度分布変化を生じたと考えられる。

Appendix B 数値計算法

インパクター内の流れ解析の数値計算法として用いたSIMPLE法について概説する。

B.1 対流項と拡散項の離散化（べき乗法）

輸送方程式を離散化する際に、対流項と拡散項の取り扱いに注意を払う必要がある。つまり、対流項が大きくなるにつれて、中心差分的な離散化を採用すると、数値計算の不安定性が生じることになり、それを防ぐ何らかの対策が必要とされる。本項では、その手法の一つである「べき乗法」²⁾について簡単に述べる。

Eqs.(4-2)～(4-5)を一般化すると、次式が得られる。

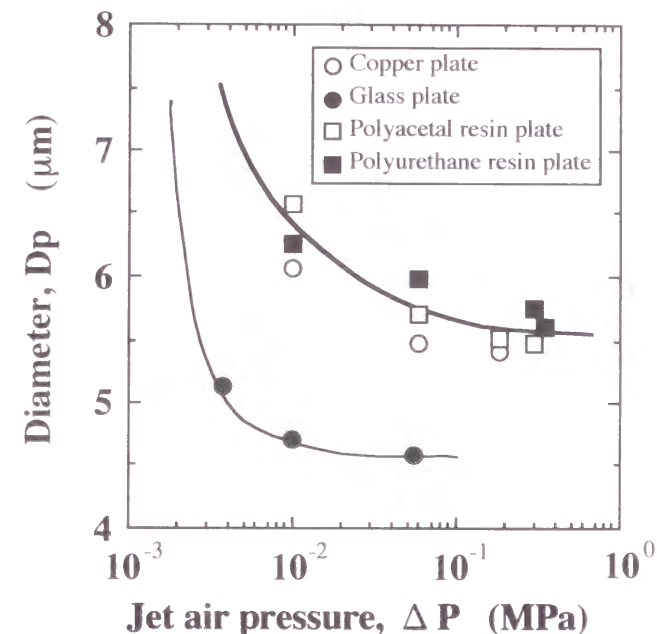


Fig.A.4 MMD of the remaining particle as a function of the jet air pressure

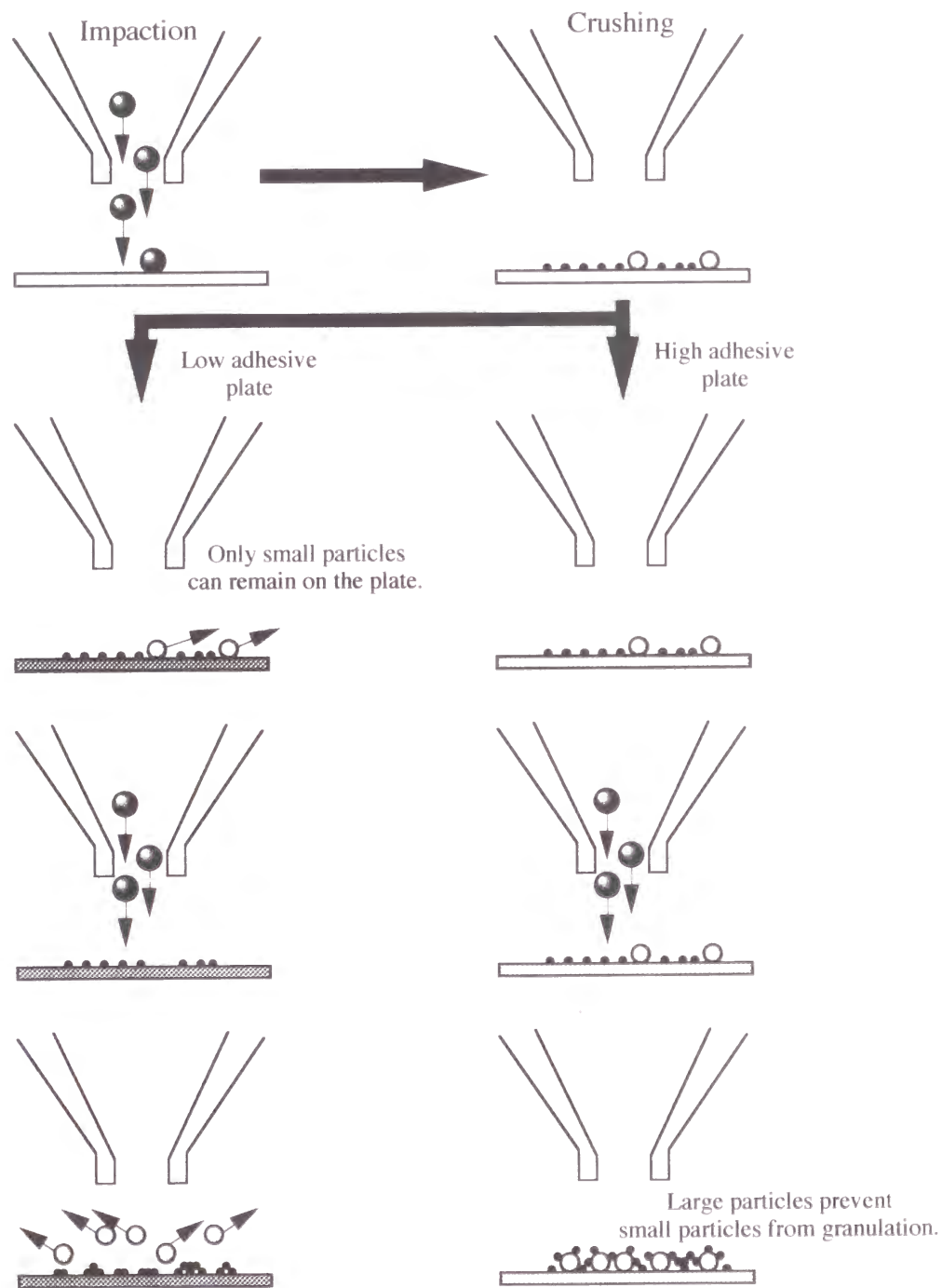


Fig.A.5 Effect of the adhesive properties of the impaction plate on particle morphological change

$$\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (rU_r \phi) + \frac{\partial}{\partial z} (rU_z \phi) \right\} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right\} + S \quad (B-1)$$

ここで、 ϕ は一般的な物理量、 Γ は ϕ に関する拡散係数、 S は圧力勾配等を意味する生成項であり、左辺は対流項、右辺第1項は拡散項と呼ばれる。

Eq.(B-1)をFig.B.1に示すコントロール・ボリューム内で積分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \{ (rU_r \phi)_e - (rU_r \phi)_w \} \Delta z + \{ (rU_z \phi)_t - (rU_z \phi)_b \} \Delta r = & \left\{ \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_e - \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_w \right\} \Delta z \\ & + \left\{ \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_t - \left(r\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_b \right\} \Delta r + (S_c + S_p \phi) r \Delta r \Delta z \quad (B-2) \end{aligned}$$

尚、生成項、 S は物理量、 ϕ に無関係の項、 S_c と ϕ に比例する項、 $S_p \phi$ に分けて表している。点e, w, t, bは区間PE, WP, PT, BPの各々の中点であるとみなし、物理量、 ϕ に対する折れ線分布を仮定すると、Eq.(B-3)が得られる。

$$\phi_e = \frac{1}{2} (\phi_P + \phi_E), \phi_w = \frac{1}{2} (\phi_W + \phi_P), \phi_t = \frac{1}{2} (\phi_P + \phi_T), \phi_b = \frac{1}{2} (\phi_B + \phi_P) \quad (B-3)$$

これを用いると、Eq.(B-2)は次のように変形される。

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} (rU_r)_e (\phi_P + \phi_E) - \frac{1}{2} (rU_r)_w (\phi_W + \phi_P) \right\} \Delta z \\ & + \left\{ \frac{1}{2} (rU_z)_t (\phi_P + \phi_T) - \frac{1}{2} (rU_z)_b (\phi_B + \phi_P) \right\} \Delta r \\ & = \left\{ \frac{(r\Gamma)_e (\phi_E - \phi_P)}{(\delta r)_e} - \frac{(r\Gamma)_w (\phi_P - \phi_W)}{(\delta r)_w} \right\} \Delta z \\ & + \left\{ \frac{(r\Gamma)_t (\phi_T - \phi_P)}{(\delta z)_t} - \frac{(r\Gamma)_b (\phi_P - \phi_B)}{(\delta z)_b} \right\} \Delta r + (S_c + S_p \phi) r \Delta r \Delta z \quad (B-4) \end{aligned}$$

式を簡単に表記するために、対流項と拡散項の係数を以下のように置き直すことにより、物理量、 ϕ の関係式 (B-6) が得られる。

$$\begin{aligned} F_e &= (rU_r)_e \Delta z, F_e = (rU_r)_e \Delta z, F_t = (rU_z)_t \Delta r, F_e = (rU_z)_b \Delta r \\ D_e &= \frac{(r\Gamma)_e \Delta z}{(\delta r)_e}, D_w = \frac{(r\Gamma)_w \Delta z}{(\delta r)_w}, D_t = \frac{(r\Gamma)_t \Delta r}{(\delta z)_t}, D_b = \frac{(r\Gamma)_b \Delta r}{(\delta z)_b} \quad (B-5) \end{aligned}$$

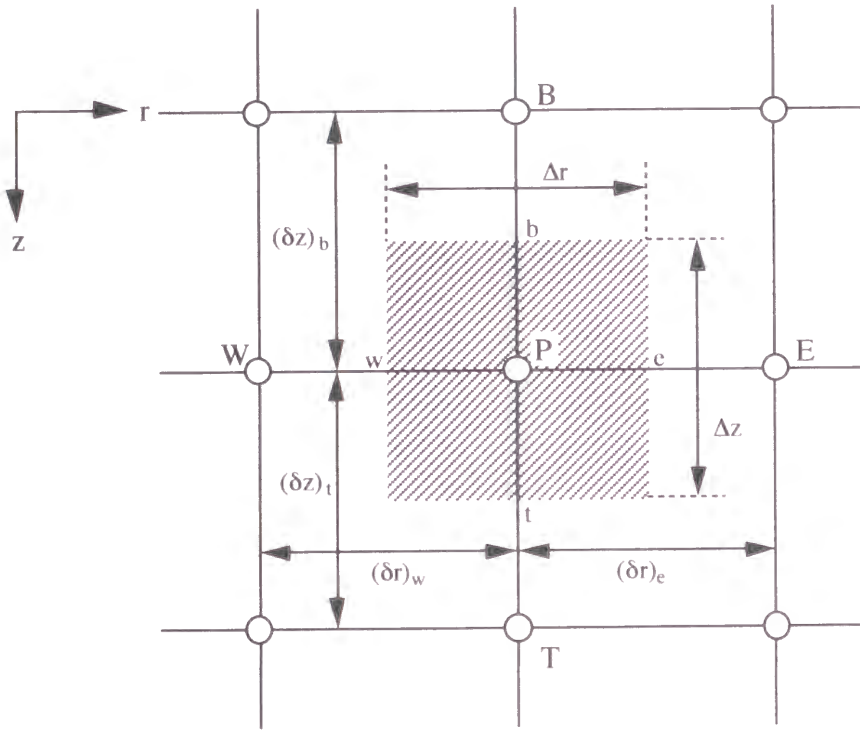


Fig.B.1 Control volume for numerical simulation

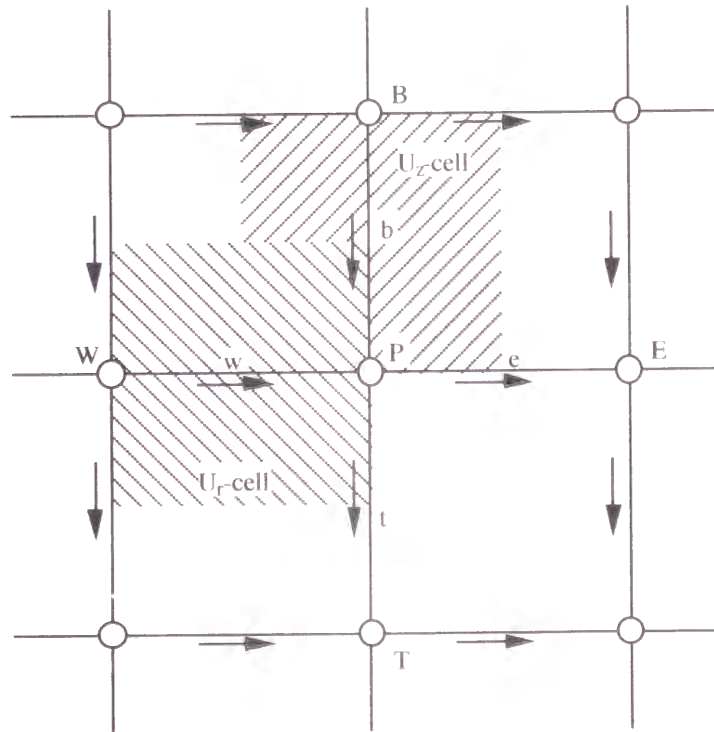


Fig.B.2 Staggered mesh for numerical simulation

$$a_P \phi_P = a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_T \phi_T + a_B \phi_B + b \quad (B-6)$$

但し、

$$a_E = D_e - \frac{1}{2} F_e, a_W = D_w + \frac{1}{2} F_w, a_T = D_t - \frac{1}{2} F_t, a_B = D_b + \frac{1}{2} F_b \quad (B-7)$$

$$b = S_c r \Delta r \Delta z \quad (B-8)$$

$$a_P = a_E + a_W + a_T + a_B + (F_e - F_w + F_t - F_b) - S_p r \Delta r \Delta z \quad (B-9)$$

しかし、この定式化を用いると、対流項が大きい場合、不合理な解を与えてしまうので、別の定式化を見つけないといけない。

この問題を解決するために、べき乗法を導入する。ここでは詳細を述べず、結果のみを示す。べき乗法ではEq. (B-7) の代わりにEq. (B-10) を用いる。

$$\begin{aligned} a_E &= D_e \max\{0, (1 - 0.1 |P_d|)^5\} + \max(-F_e, 0) \\ a_W &= D_w \max\{0, (1 - 0.1 |P_w|)^5\} + \max(F_w, 0) \\ a_T &= D_t \max\{0, (1 - 0.1 |P_t|)^5\} + \max(-F_t, 0) \\ a_B &= D_b \max\{0, (1 - 0.1 |P_b|)^5\} + \max(F_b, 0) \end{aligned} \quad (B-10)$$

ここで、Pはペクレ数であり、 $P = F/D$ で表され、対流と拡散の強さの比である。また、連続の式, Eq. (4-1) より、Eq. (B-9) の代わりに次式を用いる。

$$a_P = a_E + a_W + a_T + a_B - S_p r \Delta r \Delta z \quad (B-11)$$

B.2 スタガード格子

また、スタガード格子³⁾と呼ばれる、未知数によって食い違った異なる格子を用いる。これは、一次元ではジグザグの振動解を、二次元ではチェスボード状の千鳥格子の振動解を防ぐために工夫されたものである。即ち、Fig.B.2 に示すように、大文字の点で圧力を定義するなら、流速は圧力に対するコントロール・ボリュームの境界点で与える。

B.3 連続式と運動量式のカプリング - SIMPLE 解法

運動量式 Eqs.(4-2), (4-3) から速度を求めているので、連続

式Eq.(4-1) から圧力を得たい。しかし、連続式には圧力が含まれていないために、運動量式と組み合わせる必要がある。様々な組み合わせ方が存在するが、圧力補正式を作る SIMPLE 解法²⁾と呼ばれる手法を採用した。

流速 U_r , U_z を求める運動量式の離散式は、Eq.(B-6) より次式で与えられる。

$$a_e U_{re} = \sum a_{nb} U_{rnb} + b + r \Delta z (P_P - P_E) \quad (B-12)$$

$$a_t U_{zt} = \sum a_{nb} U_{znb} + b + r \Delta r (P_P - P_T) \quad (B-13)$$

ここで、添え字は4つの隣接する格子点に相当し、Eqs.(B-12), (B-13)の最後の項は圧力勾配によって生じるものであり、圧力勾配は b には含まれない。圧力に対して適切な推定値, P' を与えると、Eqs.(B-12), (B-13)から速度に対しての近似値, U_r^* , U_z^* を以下のように求めることができる。

$$a_e U_{re}^* = \sum a_{nb} U_{rnb}^* + b + r \Delta z (P_P^* - P_E^*) \quad (B-14)$$

$$a_t U_{zt}^* = \sum a_{nb} U_{znb}^* + b + r \Delta r (P_P^* - P_T^*) \quad (B-15)$$

正しい圧力及び流速を P , U_r , U_z とし、推定値, P' に対する補正量を P' 、それに対応する流速補正量を U_r' , U_z' とする。すなわち、以下の関係式を定義する。

$$P = P^* + P' \quad (B-16)$$

$$U_r = U_r^* + U_r' \quad (B-17)$$

$$U_z = U_z^* + U_z' \quad (B-18)$$

この3式をEqs.(B-12), (B-13) に代入し、各々Eqs.(B-14), (B-15)を差し引くと、次式が得られる。

$$a_e U_{re}' = \sum a_{nb} U_{rnb}' + b + r \Delta z (P_P' - P_E') \quad (B-19)$$

$$a_t U_{zt}' = \sum a_{nb} U_{znb}' + b + r \Delta r (P_P' - P_T') \quad (B-20)$$

ここで、収束解を得ることができれば、補正量は全て0になるため、隣の格子点の流速補正量の影響は小さいと考え、Eqs.(B-14), (B-15)の右辺第1項を省略する。したがって、流速補正量は次式のようになる。

$$U_{re}' = d_e (P_P' - P_E'), \quad d_e \equiv r \Delta z / a_e \quad (B-21)$$

$$U_{zt}' = d_t (P_P' - P_T'), \quad d_t \equiv r \Delta r / a_t \quad (B-22)$$

よって、連続式の離散化に必要な流速は次式で与えられる。

$$U_{re} = U_{re}^* + d_e (P_P' - P_E') \quad (B-23)$$

$$U_{zt} = U_{zt}^* + d_t (P_P' - P_T') \quad (B-24)$$

連続式, Eq. (4-1) をコントロール・ボリュームで積分すると、次式が得られ、

$$[(rU_r)_e - (rU_r)_w] \Delta z + [(rU_z)_t - (rU_z)_b] \Delta r = 0 \quad (B-25)$$

この式にEqs.(B-23), (B-24)及び U_{rw} , U_{zb} に関する同様な式を代入し、圧力補正量, P' に関する次式の圧力補正式が得られる。

$$a_P P_P' = a_E P_E' + a_W P_W' + a_T P_T' + a_B P_B' + b \quad (B-26)$$

$$a_E = d_e r \Delta z, \quad a_W = d_w r \Delta z, \quad a_T = d_t r \Delta r, \quad a_B = d_b r \Delta r, \\ a_P = a_E + a_W + a_T + a_B, \quad (B-27)$$

$$b = [(rU_r^*)_e - (rU_r^*)_w] \Delta z + [(rU_z^*)_t - (rU_z^*)_b] \Delta r$$

P' が得られると、Eqs.(B-16), (B-23), (B-24) を利用して新しい圧力、流速を求めることができる。

この方法が SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equation) 解法と呼ばれる方法である。

B.4 線順法

離散化された運動量式、圧力補正式、そして、乱流量の輸送方程式の代数方程式を効率的に算出するため、TDMA (3重対角行列解法: Tri-Diagonal Matrix Algorithm) ²⁾とガウス・ザイデル法²⁾を組み合わせた反復解法である線順法を用いる。非線形性のため、各々の代数方程式の係数に未知数が含まれていること、及び2個の運動量式、圧力補正式、乱流量の輸送方程式が連立式であるため、計算途中において、必ずしも各々の代数方程式を厳密に解ききる必要はない。したがって、TDMA を組み合わせた緩和法を各々の代数方程式に独立に適用しながら、最終的な

収束解を得た。

B.5 計算領域の分割

Figs.2.2, 4.1に示したようにインパクターの境界形状が非常に複雑である。上述した手法によりインパクター内の流れを解析する際、収束解を得るために、上流部と下流部に計算領域を分割し、それぞれの領域について流れを求めた。但し、下流部の流れ解析に用いた流速、圧力、乱流量の初期値は、上流部での収束解を用いた。

Appendix C 粒子衝突位置の測定方法

第4章4.1.2節で述べた衝突板への粒子衝突位置を測定する方法について説明する。

試料粒子には粒径 $11.9\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.84\text{ }\mu\text{m}$ の3種類の単分散球形ラテックス標準粒子（Styrene/Divinylbenzene）を使用した。試料粒子であるラテックス標準粒子は、界面活性剤を含んだ液中に分散された状態で保存されているので、Fig.C.1に示した装置を用いた。粒子懸濁液をネブライザーで噴霧によりエアロゾル化した後、バッファ容器で粒子を加熱し乾燥させる。この時のバッファ容器壁面温度は約 60°C とした。シリカゲルを充填した拡散乾燥機で気中の水分を除去し、インパクター内に単分散エアロゾルを供給した。衝突板に衝突した粒子を完全に衝突位置で捕捉するために、衝突板には直径 15 mm のほう珪酸ガラス表面にグリースを塗布したものを使用した。エアロゾル供給後、インパクター内から衝突板を取り出し、光学顕微鏡（オリンパス製 BH2-UMA）を用いて、気流衝突点から4方向に粒子衝突位置と粒子数を実測した。尚、Fig.4.3の結果は4方向に測定を行った結果の平均値である。

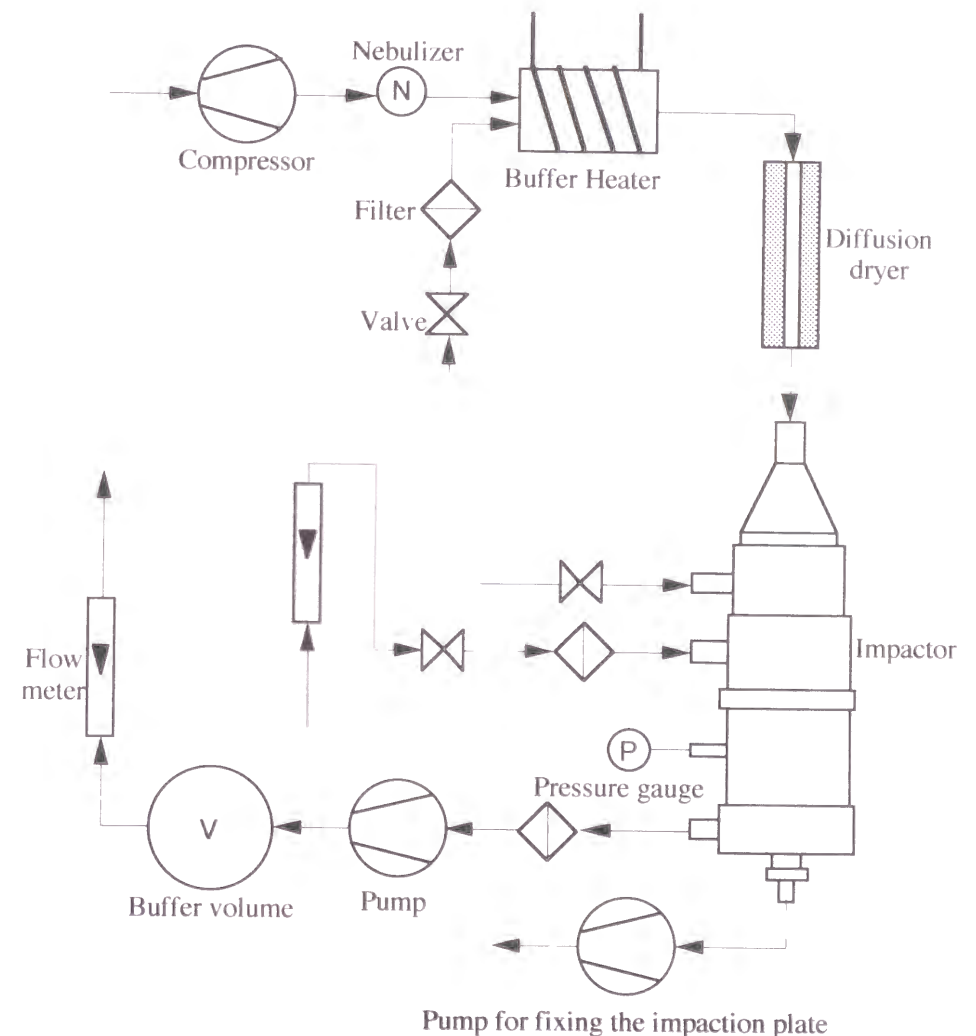


Fig.C.1 Schematic diagram of experimental set-up for measuring the impacted location

Appendix D 衝突板上の粒子面密度分布

第4章4.1.2節において数値計算結果の妥当性を粒子衝突範囲によって確認した。ここでは衝突板上の粒子面密度分布を実験及び数値計算によって検討した結果を述べる。

粒子軌跡は、ノズル入口である半径位置にある粒子の衝突板に衝突するまでの軌跡を規定するものであり、衝突板上の粒子面密度分布を計算から求めるには、ノズル入口における粒子濃度分布をあらかじめ決める必要がある。ノズル入口において、粒子濃度を一様分布と見し、衝突板上の粒子の面密度分布を算出した結果をFig.D.1に示す。但し、 N は衝突板上に衝突した粒子の総数、 ρ_N は粒子の個数面密度を表す。計算値は、実験値とはほぼ同様の傾向を示すものの、良好な一致とは言えない。このことは、ノズル内において、粒子濃度を一様分布と見なせず、粒子濃度分布の非一様性を考慮しなければ、粒子の面密度分布は説明できないことを示している。尚、ここで示した実験値は、Appendix Cで述べた方法により気流衝突点を通る直線に沿って $0.125 \times 0.125 \text{ mm}^2$ の正方形中の粒子数を4方向に計測し、粒子面密度分布の平均値を求めたものである。

そこで、衝突板上の粒子面密度分布の実験値から数値計算で得られた粒子軌跡を逆に辿ることで、ノズル入口における粒子濃度を求めた。尚、面密度分布の誤差がノズル入口で増大し、算出される粒子濃度分布の形が不明瞭になることを防ぐために $\sqrt{\psi}$ の近いデータをまとめてプロットした。その結果をFig.D.2に示す。但し、 C は粒子数濃度、 C_0 はノズル入口断面における平均粒子数濃度である。Fig.D.2の粒子濃度分布の概形を見ると、 $\sqrt{\psi}$ 、即ち、慣性力が大きいほど、壁面に近い半径位置で最大値をとる分布となる。また、 $\sqrt{\psi}$ が小さいほど、粒子濃度分布の非一様性は強くなることが分かる。一方、Fig.2.2に示したように円形インパクターのエアロゾル導入部-整流部間で管断面積が急拡大しており、この区間で $\sqrt{\psi}$ の小さい粒子ほど、粒子濃度は管

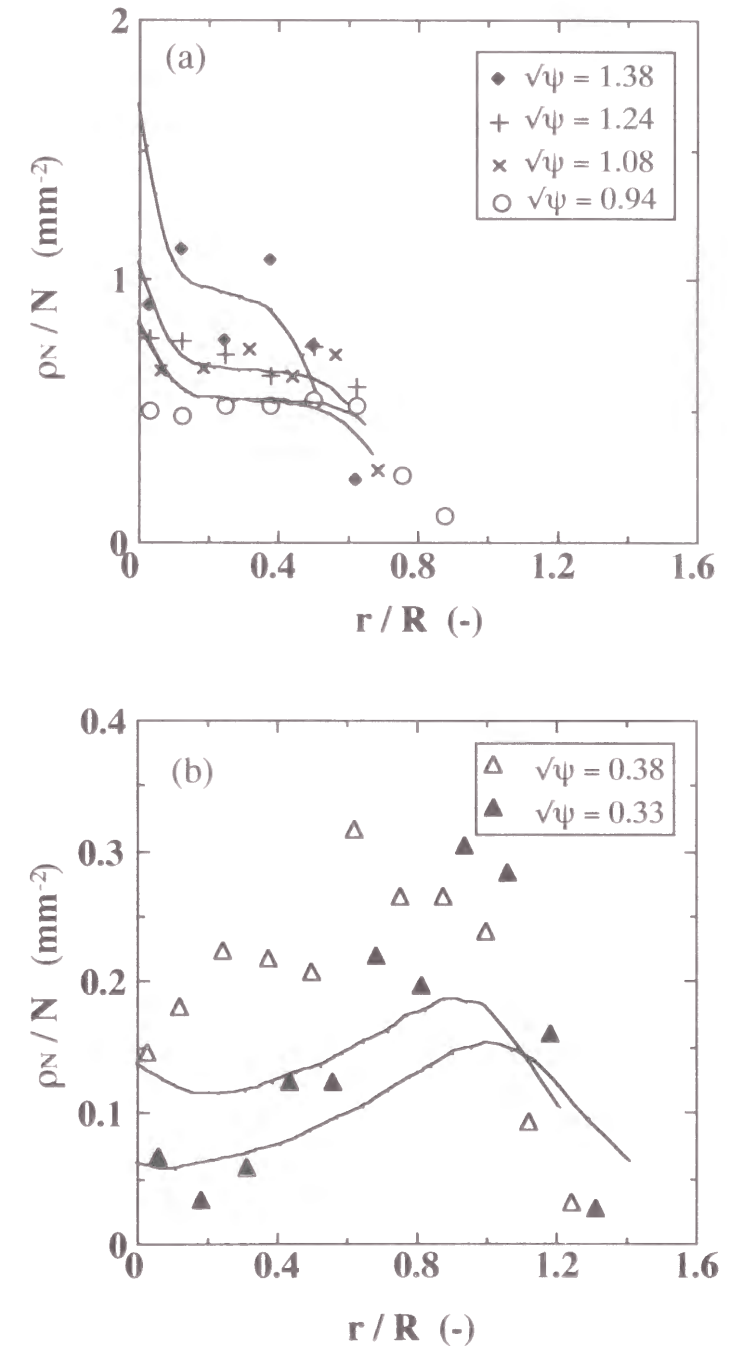


Fig.D.1 Particle surface density as a function of the radius for various inertial parameter (Uniform distribution)

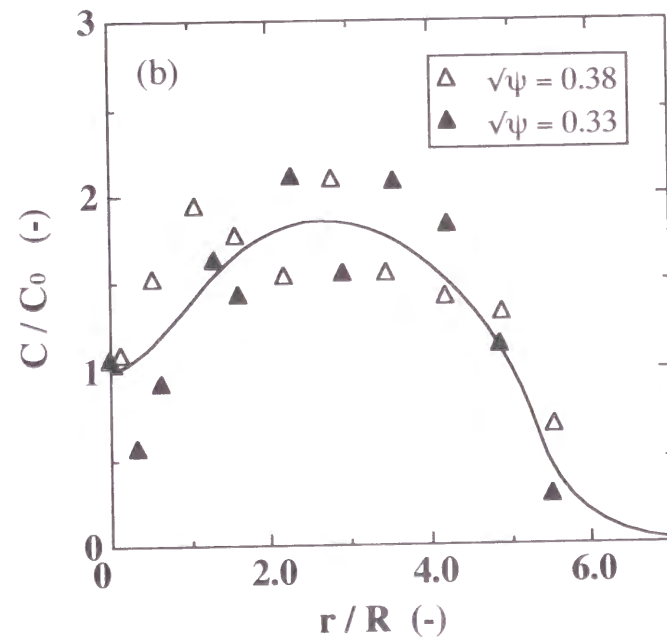
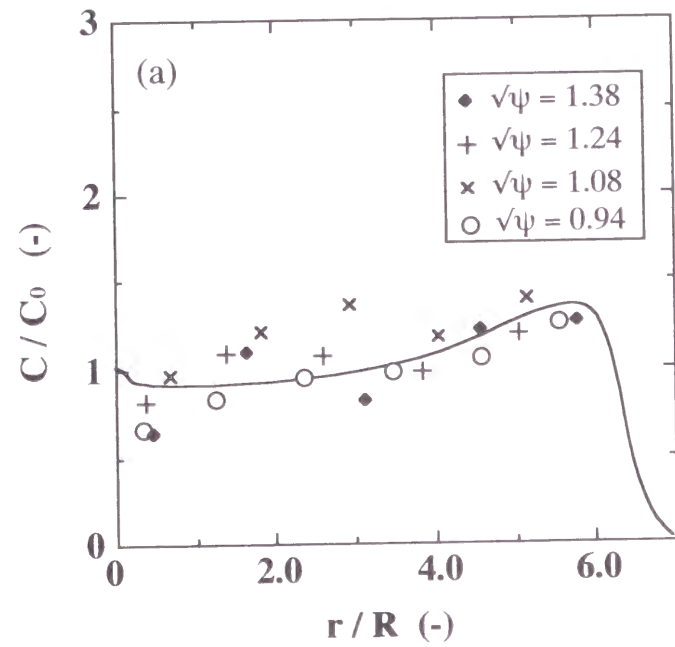


Fig.D.2 Simulated particle concentration distribution at the inlet for various inertial parameter

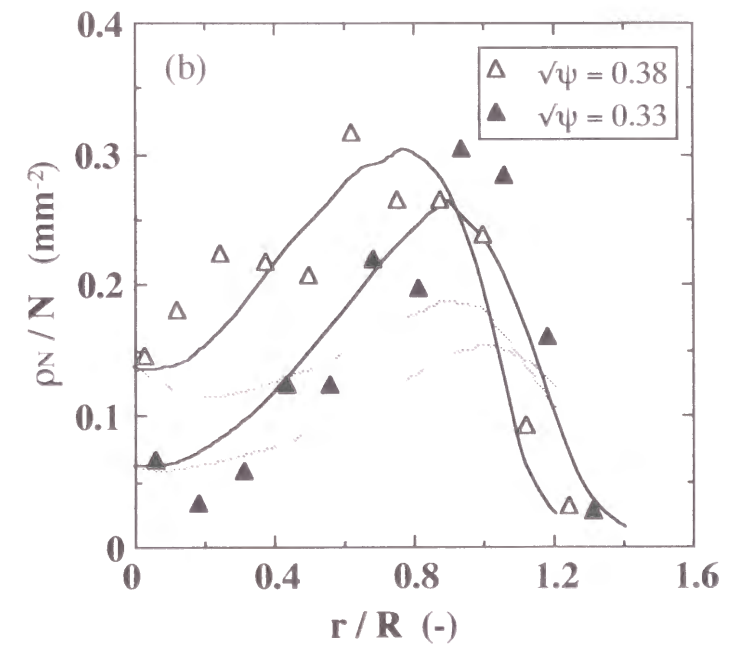
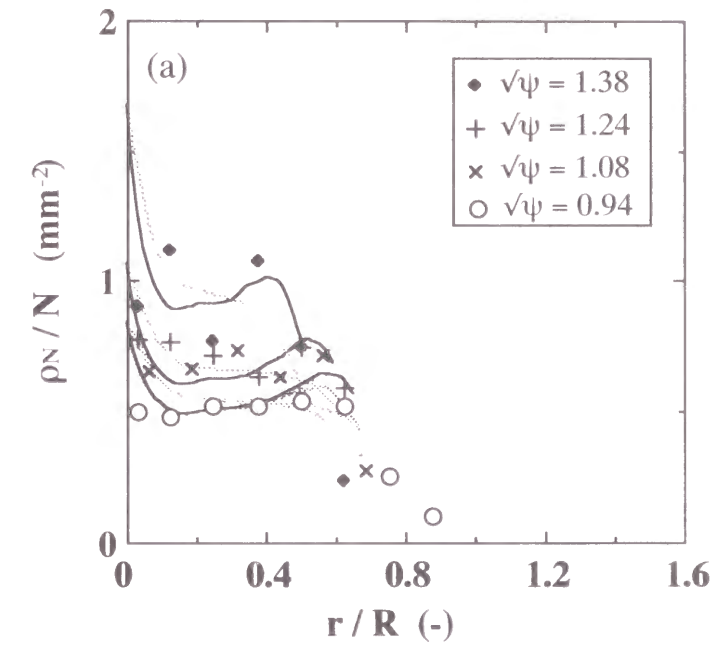


Fig.D.3 Particle surface density distribution simulated with particle concentration distribution at the inlet for various inertial parameters

壁側に広く分布し、整流部・ノズル入口間の管断面積縮小部では、その広がった濃度分布が狭い分布に大きく変化することが予想される。また、 $\sqrt{\psi}$ の大きい粒子は、粒子濃度分布の変化は比較的小規模であり、そのために、ノズル入口において、管壁近くで最大値をもつ粒子濃度分布になることも十分考えられる。しかしながら、本研究での計算領域は、Fig.4.1に示した部分にすぎず、上述の粒子濃度分布変化を確認することはできなかった。

Fig.D.2の粒子濃度分布を用いて衝突板上の粒子面密度分布を再計算した結果をFig.D.3に示す。破線がノズル入口において粒子濃度分布が一様である仮定したときの計算値、実線が再計算の結果である。このように入口部における粒子濃度分布を仮定することにより計算値と実験値との一致が得られることが明らかとなった。

引用文献

- 1) 増田弘昭, 後藤邦彰, 深田公司, 馬場美二: 粉体工学会誌, **30**, 24 (1993)
- 2) S. V. Patankar (水谷左幸夫, 香月正司 訳): "コンピュータによる熱移動と流れの数値解析", p.54, 93, 130, 森北出版 (1985)
- 3) 荒川忠一: "数値流体力学", p.43, 東京大学出版会 (1994)

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導、ご教示を賜りました京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 増田弘昭教授に心から感謝の意を表します。

また、本論文を執筆するにあたり、貴重なご示唆とご助言を賜りました京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 東谷公教授ならびに京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 谷垣昌敬教授に深謝致します。

さらに、研究室において多大なるご協力とご支援を頂きました松坂修二講師（現 京都大学 助教授）、後藤邦彰助手（現 山口大学 助教授）、板倉隆行氏、野村俊之氏（現 大阪府立大学 助手）、Indra Adhiwidjaja氏をはじめとする研究室の皆様にも厚くお礼申し上げます。

当時、京都大学大学院生及び京都大学学部生の馬場研一、山田智紀、鈴木幹彦、中尾健一、高橋弘一、谷口格崇の諸氏には、本研究を遂行するにあたり貴重な時間を実験に費やし、多大なデータをご提供いただきました。心より感謝致します。

また、本研究にご理解を頂き、ご協力頂きました（株）日本精鉱 中瀬製錬所 若林武則氏、松崎智昭氏、（株）日本油脂 王子工場 食品研究所 端本謙一氏、小島幸也氏、小谷泰之氏に謝意を表します。

最後に、本論文の執筆に多大なるご協力を頂きました広島大学工学部 吉田英人教授に心より厚くお礼申し上げます。

本研究に関する著者の既発表論文

- 1) 福井国博, 松崎智昭, 後藤邦彰, 増田弘昭 : "衝突・圧縮・粉碎に伴う三酸化二アンチモン粒子の性状変化", 粉体工学会誌, 32, 23-30 (1995) [第2章, 第6章に相当]
- 2) Kunihiro FUKUI, Hiroaki MASUDA, Tomonori YAMADA and Tomoaki MATSUZAKI : "Influence of Wall Properties on the Morphological Change of Sb_2O_3 Fine Particles Induced by Impaction against a Wall", Advanced Powder Technology, 6, 177-189 (1995) [第2章に相当]
- 3) Kunihiro FUKUI, Mikihiro SUZUKI, Hiroaki MASUDA and Ken'ichi Hashimoto : "Morphological Change of Hardened Oil Particles Induced by Impaction against a Solid Surface", Aerosol Science and Technology, 26, 343-355 (1997) [第3章, 第4章に相当]
- 4) 福井国博, 増田弘昭, 谷口格崇, 小谷泰之 : "トリステアリン粉体の圧密特性に与える環境温度の影響", 粉体工学会誌, 34, 499-507 (1997) [第6章に相当]
- 5) 福井国博, 増田弘昭, 中尾健一, 鈴木幹彦, 馬場研一, 端本謙一 : "異種粒子を混合したトリステアリン粉体の壁面衝突時の性状変化に及ぼす粒子物性の影響", 粉体工学会誌, 34, 840-848 (1997) [第4章, 第5章に相当]